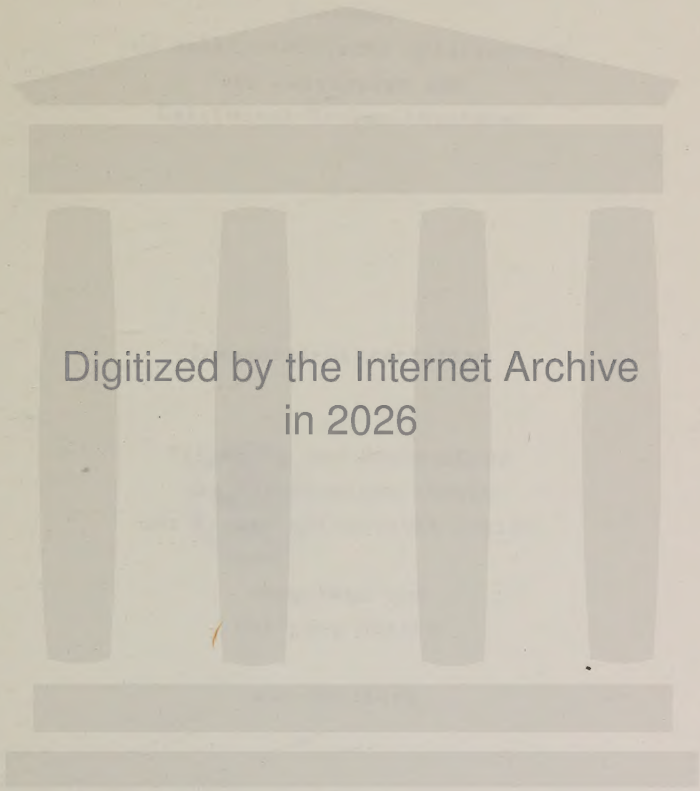
Synthese und spektroskopische Untersuchung von Galvinolen und Galvinoxyl-Mehrspinsystemen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Wolfgang Gierke
aus Duisburg

1978


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544710_0015

Synthese
und spektroskopische Untersuchung
von Galvinolen und
Galvinoxyl-Mehrspinsystemen

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Wolfgang Gierke

aus Duisburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Gutachter: Prof.Dr.H.Kurreck
Prof.Dr.W.Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 04.12.78

Es läßt sich ohne sonderlich viel Witz so schreiben, daß ein anderer sehr viel haben muß, es zu verstehen.

G.Ch.Lichtenberg

Die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation wurden teilweise bereits publiziert:

1. W.Harrer, H.Kurreck, J.Reusch, W.Gierke, Tetrahedron 31, 625 (1975)

2. W.Gierke, W.Harrer, B.Kirste, H.Kurreck, J.Reusch, Z. Naturforsch. 31b, 965 (1976)

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	7
2.	Problemstellung	10
3.	Allgemeiner Teil	12
3.1.	Grundlagen der EPR	12
3.1.1.	Einspinsysteme	12
3.1.1.1.	Relaxation und Linienbreite	14
3.1.1.2.	Hyperfeinstruktur (Hfs)	16
3.1.2.	Mehrspinsysteme	21
3.1.2.1.	Definitionen	21
3.1.2.2.	Hfs-Spektren	23
3.1.2.3.	Glasspektren	29
3.1.2.4.	Nullfeldparameter und Molekülstruktur	35
3.2.	Grundlagen der ENDOR-Methode	37
3.3.	ENDOR-induced EPR (EIE)	42
3.4.	TRIPLE-Resonanzen	42
4.	Spezieller Teil	44
4.1.	Substanzenschlüssel	44
4.2.	Synthesen	47
4.2.1.	Reaktionsschema	47
4.2.2.	Ausgangsverbindungen	49
4.2.2.1.	Carbonsäuren	49
4.2.2.2.	Ester	51
4.2.2.3.	(2,6-Di-tert-butyl-4-lithiumphenoxy)-trimethylsilan	55
4.2.3.	Galvinole	56
4.3.	Spektroskopische Untersuchungen	59
4.3.1.	IR-Spektren	59
4.3.2.	Elektronenspektren	60
4.3.3.	Massenspektren	69
4.3.3.1.	Untersuchungen an einfach positiv geladenen Ionen	70
4.3.3.2.	Untersuchungen an doppelt positiv geladenen Ionen	91
4.3.4.	NMR-Spektren	95

		Seite
4.3.5.	EPR- und ENDOR-Spektren	105
4.3.5.1.	Galvinoxyle mit Naphthalinbrücke	109
4.3.5.2.	Sterisch gehinderte Galvinoxyle	114
4.3.5.3.	Galvinoxyle mit p-Terphenyl- und Diphenylalkanbrücke	126
4.3.5.4.	Glasspektrum eines Tetrakisgalvinoxyls	139
4.3.5.5.	Diskussion des Punkt-Dipol-Modells	143
5.	Experimenteller Teil	150
5.1.	Messungen	150
5.2.	Darstellung der Substanzen	151
5.3.	Einheiten und Dimensionen	158
6.	Zusammenfassung	160
7.	Literaturverzeichnis	165

1. Einleitung

Es ist eine wesentliche Aufgabe der organischen Chemie, die Struktur neu synthetisierter Verbindungen zweifelsfrei zu sichern. Diesem Zweck dienen seit langer Zeit die Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Elektronenspektroskopie. Ferner wird die Konstitution auf chemischem Wege durch unabhängige Synthesen, eindeutige Abbaureaktionen und die Darstellung von Derivaten der betreffenden Substanzen bewiesen.

Modernere spektroskopische Verfahren wie die Massenspektrometrie oder die magnetischen Resonanzmethoden NMR und EPR haben die Konstitutionssicherung nicht nur wesentlich vereinfacht, sondern auch dazu beigetragen, tiefere Einblicke in die molekulare Feinstruktur zu gewinnen. Während die Massenspektrometrie viel zum Verständnis der chemischen Vorgänge beitrug, die für die strukturspezifischen Fragmentierungsmuster organischer Verbindungen verantwortlich sind, haben sich die magnetischen Resonanzverfahren unter anderem besonders beim Studium dynamischer Prozesse bewährt. So ist z.B. bekannt, daß durch Rotationen um Einfachbindungen unterschiedliche Konformere entstehen können. Mit der NMR und EPR hat man nun Methoden zur Hand, unter geeigneten Bedingungen die Hinderungspotentiale solcher Rotationen und die Lebensdauer einzelner Konformere zu bestimmen.

Im Gegensatz zur NMR dient die EPR der Untersuchung paramagnetischer Moleküle und liefert als charakteristische Stoffkonstanten neben dem g-Faktor die Hyperfeinwechselwirkungsparameter (Hfs-Kopplungskonstanten) sowie im Fall von Mehrspinsystemen auch die Nullfeldaufspaltungsparameter D und E. Über die Kopplungskonstanten wird die Spindichteverteilung innerhalb eines Moleküls zugänglich und läßt sich mit theoretisch ermittelten Daten vergleichen. Die EPR erhielt auf diese Weise eine hervorragende Bedeutung für die experimentelle Überprüfung von Molekülmodellen und quantenmechanischen Rechnungen. Schlußfolgerungen auf die bevorzugte Konformation eines Mehrspinsystems

sind bei Kenntnis der Nullfeldparameter möglich, da diese Werte durch die jeweilige Molekülsymmetrie und den Abstand der Spindichtezentren beeinflußt werden.

Bei der Untersuchung paramagnetischer Verbindungen erfahren die Mehrfachresonanztechniken ein ständig wachsendes Interesse. Spektren, die mit Hilfe der ENDOR-Methode (Elektron-Kern-Doppelresonanz) aufgenommen werden, zeichnen sich gegenüber den entsprechenden EPR-Spektren durch eine bessere Auflösung und geringere Linienzahl aus, so daß die Interpretation sehr linienreicher oder schlecht aufgelöster EPR-Spektren wesentlich erleichtert wird. Da in ENDOR-Spektren jedoch die Information über die zu einer bestimmten Kopplungskonstante gehörende Zahl äquivalenter Kerne verlorengeht, ist die Anwendung der ENDOR-Technik nur in Kombination mit der EPR sinnvoll. Weder aus EPR- noch aus ENDOR-Messungen lassen sich die Vorzeichen der Kopplungskonstanten ableiten, sondern man erhält stets nur die Beträge dieser Parameter. Erst mit der TRIPLE-Methode (Elektron-Kern-Kern-Dreifachresonanz) wurde ein allgemein anwendbares Verfahren entwickelt, um die relativen Vorzeichen von Kopplungskonstanten zu bestimmen [1].

Der Umfang erfolgreicher Untersuchungen, die sich an organischen Radikalen durchführen lassen, hängt in hohem Maß von der Stabilität der betrachteten Spezies ab. Nach Berichten über die Eigenschaften des 2,4,6-Tri-tert-butylphenoxyls [2,3] nahm das Interesse an den sogenannten sterisch gehinderten Phenoxylen bzw. Aroxylen zu, da sich zeigte, daß die betreffenden Verbindungen nicht nur relativ unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff waren, sondern daß die voluminösen ortho-ständigen tert-Butylgruppen Dimerisierungen bereits gebildeter Radikale erschwerten.

Zu den sterisch gehinderten Phenoxylen gehört auch das erstmals von Galvin M. Coppinger beschriebene Radikal [4] 1d[+], welches als "Galvinoxyl" literaturbekannt wurde [5] und damit später einer

[+] Zum Substanzenschlüssel siehe Kap. 4.1.!

großen Zahl strukturverwandter Systeme ihren Namen geben sollte. Während mit dem Phenylgalvinoxyl [6] (3d)$^+$, dem Bisgalvinoxyl [7] (6e)$^+$ und mit Yangs Biradikal [8] (7e)$^+$ lange Zeit nur drei weitere Verbindungen des Galvinoxyltyps bekannt waren, eröffnete eine metallorganische Synthese den Weg zu zahlreichen phenolischen Galvinoxylvorstufen ("Galvinolen"), deren Oxidation dann den Zugang zu bislang unbekannten Galvinoxylen sicherte [9-12]. Der Vorteil der neuen Galvinolsynthese liegt vor allem in der Leichtigkeit, mit der sich Oligogalvinole, d.h. Verbindungen mit mehreren Galvinolgruppen pro Molekül, darstellen lassen. Auf diese Weise sind der Synthese nahezu beliebig strukturierter Bis-, Tris-, Tetrakisgalvinoxyle etc. im Prinzip keine Grenzen gesetzt. Oligogalvinoxyle zeigen die bei sterisch gehinderten Phenoxylen bekannte Stabilität und sind sogar in Substanz isolierbar [13,14]. Außerdem lassen sich in ihren Lösungen die einzelnen Oxidationsstufen selektiv einstellen, so daß man Spektren der jeweiligen mono-, bi-, triradikalischen usw. Spezies miteinander vergleichen kann.

Interessante Möglichkeiten ergeben sich noch aus der Markierung von Galvinoxylen mit dem Kohlenstoffisotop ^{13}C, da magnetische Resonanzspektroskopie an ^{13}C-Kernen direktere Informationen über das Kohlenstoffgerüst einer Verbindung liefert als Spektroskopie an Protonen [15,16]. Darüber hinaus ist die Spindichte an Kohlenstoffatomen, die keine Wasserstoffsubstituenten tragen, nur aus der ^{13}C-Kopplungskonstante zugänglich. Zusammenfassend kann man sagen, daß sich die Galvinoxyle aufgrund ihrer Eigenschaften zu einem aktuellen Forschungsgebiet entwickelt haben, was auch durch die Veröffentlichungen der letzten Zeit zum Ausdruck kommt [10-12,15-21].

+ Zum Substanzenschlüssel siehe Kap. 4.1.!

2. Problemstellung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die Synthese von Oligogalvinolen, deren Galvinolgruppen durch starre und flexible Brükken unterschiedlicher Größe und Struktur miteinander verknüpft sind. Neben der Synthese von Bisgalvinolen ist auch erstmals die Darstellung eines Tetrakisgalvinols vorgesehen.

Unter den zu synthetisierenden Galvinolen sollen Verbindungen folgender Typen zu finden sein:

a) Isomere Systeme, die sich bei gleicher Brücke nur durch die Stellung der Galvinolreste unterscheiden;
b) Systeme, deren Galvinolgruppen durch raumerfüllende, orthoständige Substituenten an der Brücke beeinflußt werden;
c) Systeme, deren Galvinolgruppen durch stufenweise Verlängerung der sie verbindenden Brücke zunehmend voneinander entfernt werden.

Die Konstitution der dargestellten Galvinole ist analytisch und spektroskopisch zu sichern. Über die reine Konstitutionssicherung hinaus sind an den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und anderen, bereits bekannten Galvinolen die Eigenschaften dieser Verbindungsklasse mit Hilfe von Elektronen-, Massen- und NMR-Spektren zu untersuchen.

Alle neu dargestellten Bisgalvinole sollen durch Oxidation in ihre mono- und biradikalischen Stufen überführt werden. Der Einfluß der Molekülstruktur auf den Habitus der EPR-Hfs- und Glasspektren ist zu diskutieren. Wo es nützlich erscheint, soll versucht werden, zusätzliche Informationen durch Anwendung von Mehrfachresonanzverfahren zu gewinnen.

Insbesondere ist bei den Bisgalvinoxylen zu untersuchen, wie sich ein wachsender Abstand zwischen den radikalischen Zentren auf das Verhältnis des Austauschintegrals J zum Kopplungsparameter a auswirkt. Neben der Abhängigkeit der skalaren Aus-

tauschwechselwirkung soll auch die Abhängigkeit der dipolaren Elektronenwechselwirkung vom Abstand der ungepaarten Spins überprüft werden.

Das Tetrakisgalvinol ist durch Oxidation in das entsprechende Tetrakisgalvinoxyl zu überführen; ein Glasspektrum des Vierspinsystems soll aufgenommen werden.

In einer Wertung, die Vergleiche mit Verbindungen anderer Radikalklassen einschließt, ist die Anwendbarkeit des sogenannten Punkt-Dipol-Modells auf Bisgalvinoxyle zu diskutieren.

3. Allgemeiner Teil

Im folgenden soll auf die Grundlagen der EPR- und ENDOR-Spektroskopie eingegangen werden. Soweit theoretische Voraussetzungen für das Verständnis der übrigen Untersuchungsmethoden und -ergebnisse erforderlich zu sein scheinen, werden sie in den jeweiligen Kapiteln des speziellen Teils behandelt.

3.1. Grundlagen der EPR

Während die Elektronen der weitaus meisten organischen Moleküle unter Spinkompensation paarweise die niedrigstmöglichen Orbitale besetzen, existieren auch zahlreiche Verbindungen mit ungepaarten Elektronen. Die empfindlichste Nachweis- und Untersuchungsmethode für solche Verbindungen ist die paramagnetische Elektronenresonanz (EPR), die darauf beruht, daß in einem zeitlich konstanten äußeren Magnetfeld paramagnetische Moleküle durch eine Hochfrequenzstrahlung zu Spinumklappprozessen angeregt werden können.

3.1.1. Einspinsysteme

Unter Normalbedingungen statistisch orientierte magnetische Dipolmomente μ nehmen in einem äußeren Magnetfeld B[+] bestimmte Vorzugsrichtungen ein und präzedieren um die Feldachse. Die ursprüngliche energetische Entartung wird dadurch aufgehoben. Abb. 1 zeigt die erlaubten Einstellungen für Eigendrehimpuls bzw. Spin S und magnetisches Moment μ_S eines Elektrons im homogenen Magnetfeld B.

Das magnetische Moment μ_S ist mit dem Eigendrehimpuls S über die Beziehung

$$\vec{\mu}_S = - g \mu_B \vec{S} \qquad (1)$$

[+] Zur Wahl der verwendeten Einheiten und Dimensionen siehe Kap. 5.3.!

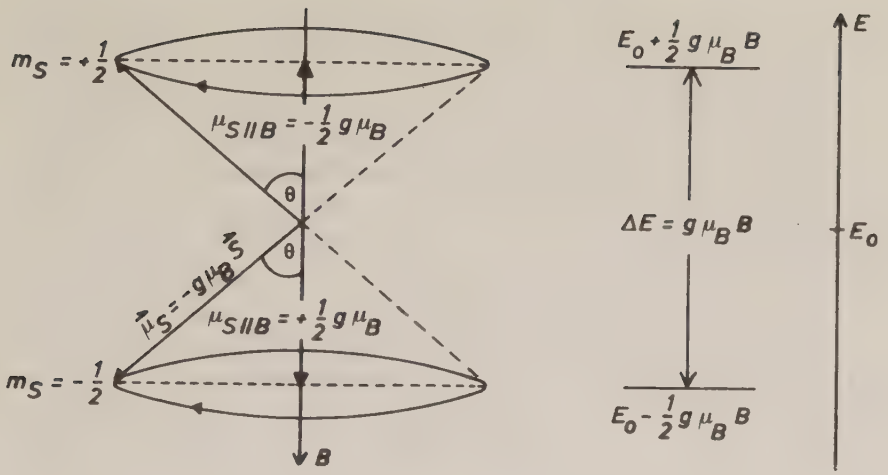


Abb. 1: a) Richtungsquantelung für Elektronenspin S und sein magnetisches Dipolmoment μ_S in einem homogenen Magnetfeld B, b) resultierende Energieaufspaltung (g: g-Faktor, μ_B: Bohrsches Magneton, m_S: magnetische Spinquantenzahl)

verknüpft. Es werden aber nur solche Orientierungen von μ_S realisiert, in denen mit $S \cdot \cos\theta = m_S$ die Projektion des Dipolmomentvektors auf die Feldachse die Werte

$$\mu_{S\parallel B} = \pm \frac{1}{2} g \mu_B \qquad (2)$$

annehmen kann. Vergleicht man die Energie eines magnetischen Dipols in einem homogenen Magnetfeld mit der Energie E_0, die er im feldfreien Raum besitzt, gilt

$$E = E_0 - \vec{\mu}_S \vec{B} \qquad (3)$$

bzw. mit $\mu_S \cdot \cos\theta = \mu_{S\parallel B}$

$$E = E_0 \pm \frac{1}{2} g \mu_B B. \qquad (4)$$

Man erhält also in Gegenwart des äußeren Magnetfelds eine Aufspaltung in zwei Energieterme (Zeeman-Aufspaltung), die der parallelen und antiparallelen Orientierung von $\mu_{S||B}$ bezüglich der Feldrichtung zugeordnet werden können. Die parallele Einstellung ist dabei energieärmer; ihr entspricht wegen der Antiparallelität von magnetischem Moment und Eigendrehimpuls (1) die Spinquantenzahl $m_S = -\frac{1}{2}$ (Abb. 1). Der Abstand der beiden Energieniveaus beträgt

$$\Delta E = h\nu = g\,\mu_B\,B. \tag{5}$$

Daraus ergibt sich die sogenannte Larmor-Frequenz

$$\nu_L = \frac{g\,\mu_B\,B}{h} \tag{6}$$

oder ausgedrückt in Einheiten der Kreisfrequenz

$$\omega_L = \frac{g\,\mu_B\,B}{\hbar}, \tag{7}$$

mit der der Elektronenspin und sein magnetisches Moment um die Achse des Feldes B präzedieren. Legt man nun senkrecht zu B ein elektromagnetisches Wechselfeld der Frequenz ν_L an, ist die Resonanzbedingung (5) erfüllt, und es werden Übergänge zwischen den beiden Zeeman-Niveaus induziert.

3.1.1.1. Relaxation und Linienbreite [22,23]

Wegen der ursprünglich statistischen Orientierung der Elektronenspins sind oberes und unteres Zeeman-Niveau beim Einschalten des Magnetfelds B gleich stark besetzt ($n_+ = n_-$). In diesem Zustand ist makroskopisch kein EPR-Effekt zu beobachten, da Absorption und Emission gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen. Erst die Einstellung des Boltzmann-Gleichgewichts

$$\frac{n_+}{n_-} = \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] \tag{8}$$

führt zu einem Überschuß an Spins im energetisch tieferliegen-

den Niveau, und damit auch zu einem Überschuß an Absorptionsvorgängen.

Die der jeweiligen Temperatur und der Energiedifferenz der Zeeman-Niveaus entsprechende Boltzmann-Verteilung wird durch den thermischen Kontakt des Spinsystems mit seiner Umgebung, also z.B. dem Lösungsmittel, erreicht. Man nennt diesen Prozeß, durch den die überschüssige Energie strahlungslos wieder abgeführt wird, Spin-Gitter-Relaxation und bezeichnet die Zeit, in der die Störung der Besetzungszahldifferenz $n_- - n_+$ gegenüber der Boltzmann-Verteilung auf $1/e = 37\%$ abgesunken ist, als Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1. Es wird auch der Begriff longitudinale Relaxationszeit verwendet, weil durch das "Umklappen" der Elektronenspins eine zum äußeren Feld B parallele, longitudinale Magnetisierung der Probe entsteht.

Im EPR-Experiment stört man die Boltzmann-Verteilung, indem durch Mikrowelleneinstrahlung Spins vom tieferen ins höhere Zeeman-Niveau "gepumpt" werden. Ist die Mikrowellenleistung hoch und/oder die Relaxationszeit T_1 groß, kann es zu einer Gleichbesetzung der Energieniveaus (Sättigung) kommen, was ein Verschwinden des EPR-Signals zur Folge hat.

T_1-Prozesse verringern die Lebensdauer von Spinzuständen und tragen dadurch zur Verbreiterung der Resonanzlinien bei. Aber auch andere Relaxationsmechanismen führen zu Linienbreiteneffekten. Bei der Spin-Spin-Relaxation ist die Modulation des lokalen Magnetfelds am Ort des ungepaarten Elektrons durch Zusatzfelder, die von den magnetischen Momenten benachbarter Radikalelektronen oder Atomkerne verursacht werden, verantwortlich für eine geringfügige Änderung der Larmor-Frequenz des betrachteten Elektrons und eine darauf zurückzuführende Linienverbreiterung. Da sich durch die Unschärfe der Larmor-Frequenz laufend die Phasenbeziehungen zwischen den präzedierenden Spins ändern, bezeichnet man die für derartige Prozesse charakteristische Relaxationszeit T_2' auch als Phasengedächtniszeit.

Der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Relaxationszeiten und der beobachteten Halbwertsbreite $\Delta\omega$ der Absorptionslinie ist durch die Beziehung

$$\Delta\omega = \frac{1}{T_1} + \frac{2}{T_2'} = \frac{2}{T_2} \qquad (9)$$

gegeben, wobei die Zeitkonstante T_2 die Bedeutung einer effektiven Lebensdauer der Spinzustände hat und als transversale Relaxationszeit alle Mechanismen erfaßt, die die Phasenkohärenz, und damit die makroskopische Quermagnetisierung der Probe, verändern. Sind der durch T_2 bestimmten reinen Relaxationsverbreiterung keine weiteren Verbreiterungseffekte wie z.B. Magnetfeldinhomogenität oder unaufgelöste Hyperfeinstruktur (s.u.!) überlagert, läßt sich die Linienform des Absorptionssignals durch eine Lorentz-Kurve beschreiben, während andernfalls häufig Gauß-Kurven bzw. Übergänge zwischen Lorentz- und Gauß-Kurve gefunden werden.

Als Folge der Brownschen Molekularbewegung befinden sich in paramagnetischen Lösungen in der Umgebung eines Radikals stets andere paramagnetische Moleküle. Die Wirkung eines solchen Nachbarmoleküls auf das betrachtete Radikal kann als "magnetischer Stoß" aufgefaßt werden, der, wie eine Fourier-Zerlegung zeigt, alle Frequenzen enthält. Während dabei die sogenannten Nahe-Null-Frequenzen Spin-Spin-Relaxationen (T_2') bewirken, ist auch ein Magnetfeld mit der Larmor-Frequenz ω_L vertreten und führt zu Spin-Gitter-Relaxationen (T_1). Die in Lösung vorherrschenden Relaxationsmechanismen sind also letztlich auf die thermische Bewegung der Teilchen zurückzuführen.

3.1.1.2. Hyperfeinstruktur

Eine der wichtigsten Informationsquellen über ein Radikal ist die Hyperfeinstruktur (Hfs) des EPR-Spektrums. Sie beruht darauf, daß infolge der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den magnetischen Momenten der Atomkerne eines Moleküls die beobachtete Resonanz in der Regel nicht aus einer Einzellinie,

sondern aus einer Reihe mehr oder weniger gut aufgelöster Komponenten besteht. Die Hyperfeinwechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspin kann durch einen isotropen und einen anisotropen Anteil beschrieben werden. Der anisotrope Teil stellt die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung dar und hängt vom Winkel zwischen Feldrichtung und Verbindungsvektor der beiden Spins ab. Er wird bei Zimmertemperatur in Lösungsmitteln geringer Viskosität im allgemeinen durch die Brownsche Molekularbewegung herausgemittelt, kann sich aber bei Temperaturerniedrigung durch eine Linienverbreiterung bemerkbar machen. Erst in Festkörpern oder "eingefrorenen" Lösungen ist die anisotrope Hfs zu beobachten [23].

Im Gegensatz zur klassischen Betrachtungsweise berücksichtigt eine relativistische Behandlung der magnetischen Wechselwirkungsenergie, daß das Elektron auch im Abstand r = 0 vom Kern, also am Kernort selbst, eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzt. Dies führt zu einer isotropen Hyperfeinstruktur, die durch den Kopplungsparameter a charakterisiert werden kann. a ist analog zu Lit. [24] in SI-Energieeinheiten (Vgl. Kap. 5.3.!) durch die Beziehung

$$a = \frac{2}{3} \mu_0 \, g \, \mu_B \, g_K \, \mu_K \, |\Psi(r = 0)|^2 \qquad (10)$$

gegeben, worin μ_0 die magnetische Feldkonstante (Induktionskonstante), g_K den Kern-g-Faktor, μ_K das Kernmagneton und $|\Psi(r=0)|^2$ die Spindichte am Kernort darstellen.

Vernachlässigt man die Wechselwirkung zwischen magnetischem Kernmoment und äußerem Feld (Kern-Zeeman-Effekt) und gilt außerdem $B \gg a$ (Hochfeldnäherung), so erhält man als Energieeigenwerte eines entsprechend vereinfachten Spin-Hamilton-Operators

$$E = g \, \mu_B \, B \, m_S + a \, m_S \, m_I, \qquad (11)$$

mit m_I = magnetische Kernspinquantenzahl [23]. Unter Berücksich-

tigung der Auswahlregeln für magnetische Dipolübergänge in der EPR ($\Delta m_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$) beträgt dann die Energie für einen Spinwechsel des Elektrons

$$\Delta E = h\nu_L = g\,\mu_B\,B_o = g\,\mu_B\,B + a\,m_I, \qquad (12)$$

was zu Resonanzfeldstärken von

$$B = B_o - a\,m_I \qquad (13)$$

führt, wobei B_o das Zentrum der Resonanz bezeichnet und a die Dimension einer Feldeinheit (Vgl. Kap. 5.3.!) hat. Liegen mehrere äquivalente wechselwirkende Kerne vor, setzt man in die entsprechenden Beziehungen statt m_I die resultierende Gesamtspinquantenzahl M_I ($M_I = \Sigma m_I$) ein. Die Anzahl der Resonanzlinien wird durch die Orientierungsmöglichkeiten der Kernspins bestimmt. Daher hat die Hyperfeinwechselwirkung eines ungepaarten Elektrons mit n äquivalenten Kernen vom Spin I eine Aufspaltung des EPR-Signals in 2nI + 1 Komponenten zur Folge. Diese Aufspaltung wird in Abb. 2 am Beispiel der bei Galvinoxyl-Monoradikalen beobachteten Wechselwirkung zwischen Elektron und vier äquivalenten Protonen gezeigt.

Man sieht, daß in Übereinstimmung mit Beziehung (11) bei gleichem Vorzeichen von m_S und M_I eine Destabilisierung der ursprünglichen Zeeman-Niveaus erfolgt, während entgegengesetzte Vorzeichen der magnetischen Quantenzahlen zu einer Stabilisierung führen und im Fall $M_I = 0$ das resultierende Unterniveau die Lage des ungestörten Zeeman-Niveaus beibehält. Dem Termschema entspricht eine Hfs, die aus fünf Linien der Intensität 1:4:6:4:1 besteht, da die Niveaus der Quantenzahlen $M_I = \pm 1$ vierfach und diejenigen der Quantenzahl $M_I = 0$ sechsfach entartet sind. Es ist zu erkennen, daß sich durch Ausmessen des Linienabstands der Hfs-Komponenten nur der Betrag |a| der isotropen Kopplungskonstante bestimmen läßt. Eine Vorzeichenumkehr von a würde zwar zu einer Vertauschung der magnetischen Kernspinquantenzahlen ($M_I \longleftrightarrow -M_I$) im Termschema führen, aber auf

die relative Lage der Hfs-Komponenten im Spektrum und ihren Abstand zueinander hätte das keinen Einfluß [23].

Nach (10) ist für das Auftreten einer Hfs eine endliche Spindichte des ungepaarten Elektrons am Kernort erforderlich. Da es sich jedoch bei den meisten der in der organischen Chemie untersuchten Radikale um π-Radikale handelt, deren ungepaartes Elektron sich in einem p_z-Orbital befindet und daher in der Molekülebene die Aufenthaltswahrscheinlichkeit Null besitzt, ist die auch bei π-Radikalen auftretende Hyperfeinwechselwirkung zunächst nicht ohne weiteres verständlich. Zur Erklärung müssen

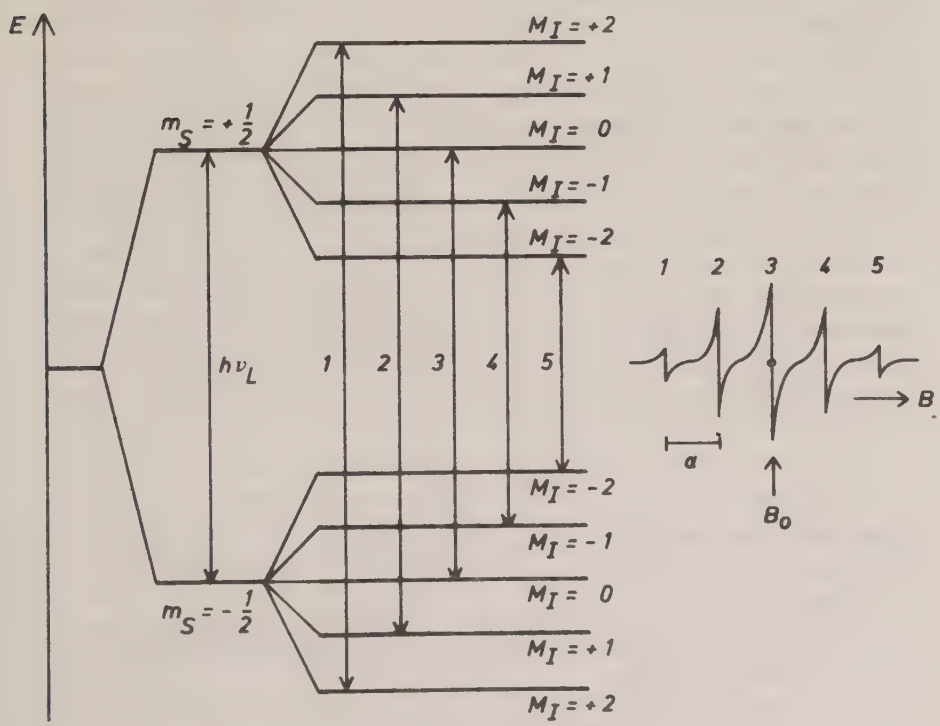


Abb. 2: Aufspaltung eines EPR-Signals durch Hyperfeinwechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit vier äquivalenten Protonen

deshalb verfeinerte theoretische Modelle, wie z.B. die π-σ-Spinpolarisation (Abb. 3), herangezogen werden.

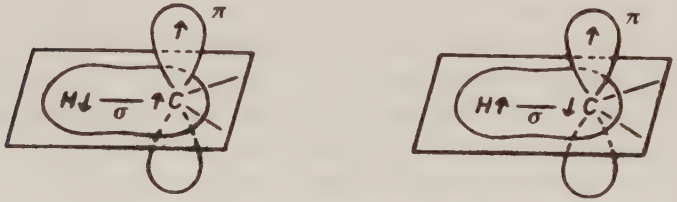


Abb. 3 (Lit. [25]): π-σ-Spinpolarisation am Beispiel eines C-H-Fragments

In der Struktur a haben das σ-Elektron am Kohlenstoffatom und das ungepaarte π-Elektron parallelen, in der Struktur b entgegengesetzten Spin. Die parallele Orientierung entspricht einer Triplettkonfiguration und ist nach der Hundschen Regel etwas energieärmer als die Singulettkonfiguration b. Die Spinpolarisation führt also am Ort des Protons zu einer Spindichte, deren Vorzeichen derjenigen im π-Orbital des Kohlenstoffs entgegengesetzt ist. Zwischen der Hfs-Kopplungskonstante a_H eines Protons und der Spinpopulation ϱ_C am benachbarten Kohlenstoffatom besteht die McConnell-Beziehung

$$a_H = Q_{CH}\, \varrho_C, \qquad (14)$$

in der der Proportionalitätsfaktor Q_{CH} gewöhnlich Werte zwischen -2.3 und -2.8 mT annimmt [23]. Mit einem der π-σ-Spinpolarisation analogen Mechanismus, der π-π-Spinpolarisation, läßt sich das Auftreten negativer Spindichten an Kohlenstoffatomen von π-Systemen erklären.

3.1.2. Mehrspinsysteme

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Effekten müssen in Mehrspinsystemen die Wechselwirkungen zwischen den ungepaarten Elektronen berücksichtigt werden. Dies ist einmal eine dipolare Wechselwirkung, die durch die Nullfeldaufspaltungsparameter D und E charakterisiert wird und darauf beruht, daß das magnetische Moment eines Elektrons am Ort eines anderen Elektrons ein Magnetfeld induziert, sowie zum anderen eine skalare Austauschwechselwirkung, deren Austauschenergie J von der Überlappung der einzelnen Elektronenorbitale abhängt.

Das Verhältnis zwischen Austauschenergie J und thermischer Energie kT bzw. den Kopplungsparametern a eines Radikals bestimmt den elektronischen Zustand des betrachteten Systems und hat großen Einfluß auf den Habitus der beobachteten Hfs. Wie auch die dipolare Wechselwirkung wird die Austauschwechselwirkung bei großen Abständen der ungepaarten Elektronen vernachlässigbar klein [23].

Die dipolare Wechselwirkung verringert sich mit der dritten Potenz der Entfernung und ist in glasartiger Matrix bei nicht zu großen Elektronenabständen für eine Feinstruktur des EPR-Spektrums verantwortlich. In Lösung bewirkt dagegen die Brownsche Molekularbewegung eine zeitliche Fluktuation aller anisotropen Eigenschaften der betrachteten Radikale. Ist der damit verbundene Mittelungsprozeß der dipolaren Wechselwirkung unvollständig, kann eine Hfs als Folge auftretender Linienverbreiterungen unaufgelöst bleiben [23].

3.1.2.1. Definitionen

Da der Begriff "Mehrspinsystem" nur andeutet, daß eine Verbindung mehrere ungepaarte Elektronen enthält, ohne weitere Aussagen über die Wechselwirkungen zwischen diesen Elektronen zu machen, erscheint es sinnvoll, zusätzliche Unterscheidungskriterien einzuführen. Für die den größten Teil der Verbindungen mit

mehreren ungepaarten Elektronen ausmachenden Zweispinsysteme wurden daher auch zum Teil konkretere Termini vorgeschlagen, die allerdings, wie üblicherweise bei Definitionen, nicht frei von einer gewissen Willkür bleiben konnten. Im Rahmen dieser Diskussionen spielten die Bezeichnungen "Biradikal" und "Triplett" eine wichtige Rolle.

Während man das Charakteristikum der Biradikale gelegentlich nur darin sah, daß sie im Gegensatz zu Monoradikalen eine gerade Elektronenzahl und zwei ungepaarte Spins besitzen [26], wobei die Begriffe Biradikal und Triplett oft synonym verwendet wurden, hat sich im allgemeinen eine differenziertere Betrachtungsweise durchgesetzt, die sich vor allem an der Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen orientiert. Einige Autoren reservieren den Begriff Biradikal ausschließlich für solche Zweispinsysteme, deren elektronischer Zustand entweder durch das verdoppelte Termschema eines Monoradikals oder durch ein Triplettniveau ($S = 1$; $M_S = +1, 0, -1$) und ein mit ihm entartetes Singulettniveau ($S = 0$; $M_S = 0$) beschrieben werden kann [23,27]. In derartigen Spezies sind die ungepaarten Elektronen wechselwirkungsfrei. Dem stehen dann in Systemen mit wechselwirkenden Elektronen die "eigentlichen" Triplettzustände gegenüber, deren Energieinhalt sich mehr oder weniger von dem der zugehörigen Singulettzustände unterscheidet.

Andere Autoren [28-30] legen ihrer Einteilung das Größenverhältnis von Austauschenergie J und Hyperfeinkopplungsparameter a zugrunde. Sie bezeichnen im Fall der Unabhängigkeit beider ungepaarter Elektronen ($J = 0$ bzw. $|J| \ll |a|$) die betreffenden Spezies als Biradikale mit schwachem Austausch, wogegen sie im Extremfall $|J| \gg |a|$ von Biradikalen mit starkem Austausch sprechen. Diese Art der Definition hat den Vorteil, daß sich auch alle Zwischenzustände, etwa mit $|J| \approx |a|$, zwanglos in das gewählte System eingliedern lassen (z.B. als Biradikale mit mittlerem Austausch). So wird der kontinuierliche Übergang von einem Extremfall zum anderen deutlich.

Welcher Kategorie ein Zweispinsystem zuzuordnen ist, zeigt am besten sein Hfs-Spektrum (Kap. 3.1.2.2.). Allerdings kann bei geringem Abstand der ungepaarten Elektronen eine derart große dipolare Wechselwirkung auftreten, daß sich wegen der darauf beruhenden starken Relaxation in flüssiger Lösung kein EPR-Spektrum beobachten läßt. Solche Radikale werden entsprechend einer Definition in Lit. [31] im folgenden als "Tripletts" bezeichnet. Während jedoch der Autor von Lit. [31] alle Zweispinsysteme, deren dipolare Wechselwirkung so klein ist, daß sie in Lösung durch die Brownsche Molekularbewegung herausgemittelt wird, und deren Hfs daher registriert werden kann, unter dem Begriff Biradikale zusammenfaßt, soll hier eine fragliche Spezies in Anlehnung an eine andere Arbeit [32] nur dann die Bezeichnung "Biradikal" erhalten, wenn sich in flüssiger Lösung ihr Hfs-Spektrum von demjenigen des zugehörigen Monoradikals unterscheidet. Zeigen korrespondierende Ein- und Zweispinsysteme in flüssiger Lösung dagegen identische Hfs-Spektren, wird die Zweispinkomponente als "Doppel-Dublett" charakterisiert.

3.1.2.2. Hfs-Spektren

Die in Zweispinsystemen zu erwartende Hfs soll am Beispiel eines Bisgalvinoxyls dargestellt werden. Unter der Voraussetzung, daß eine Symmetrieebene das Radikal in zwei separate, identische Hälften A und B teilt, sei angenommen, die ungepaarten Elektronen ständen durch keinen oder zumindest fast keinen Austausch miteinander in Wechselwirkung ($J \approx 0$, $|J| \ll |a|$; Abb. 4a). Das Termschema jedes der beiden unabhängigen Dublettsysteme wäre dann mit dem eines Monogalvinoxyls, in dem ein freies Elektron mit vier äquivalenten Protonen wechselwirkt (Abb. 2), identisch. Diese Übereinstimmung hätte auch gleiche Hfs-Spektren zur Folge, und der Hyperfeinkopplungsparameter a_H des Doppel-Dubletts wäre ebenso groß wie der Kopplungsparameter a_H^M des Monoradikals. Bei gleich konzentrierten Lösungen von Doppel-Dublett und Monoradikal kann man allerdings für die Zweispin-Hfs eine um den Faktor zwei größere Intensität erwarten.

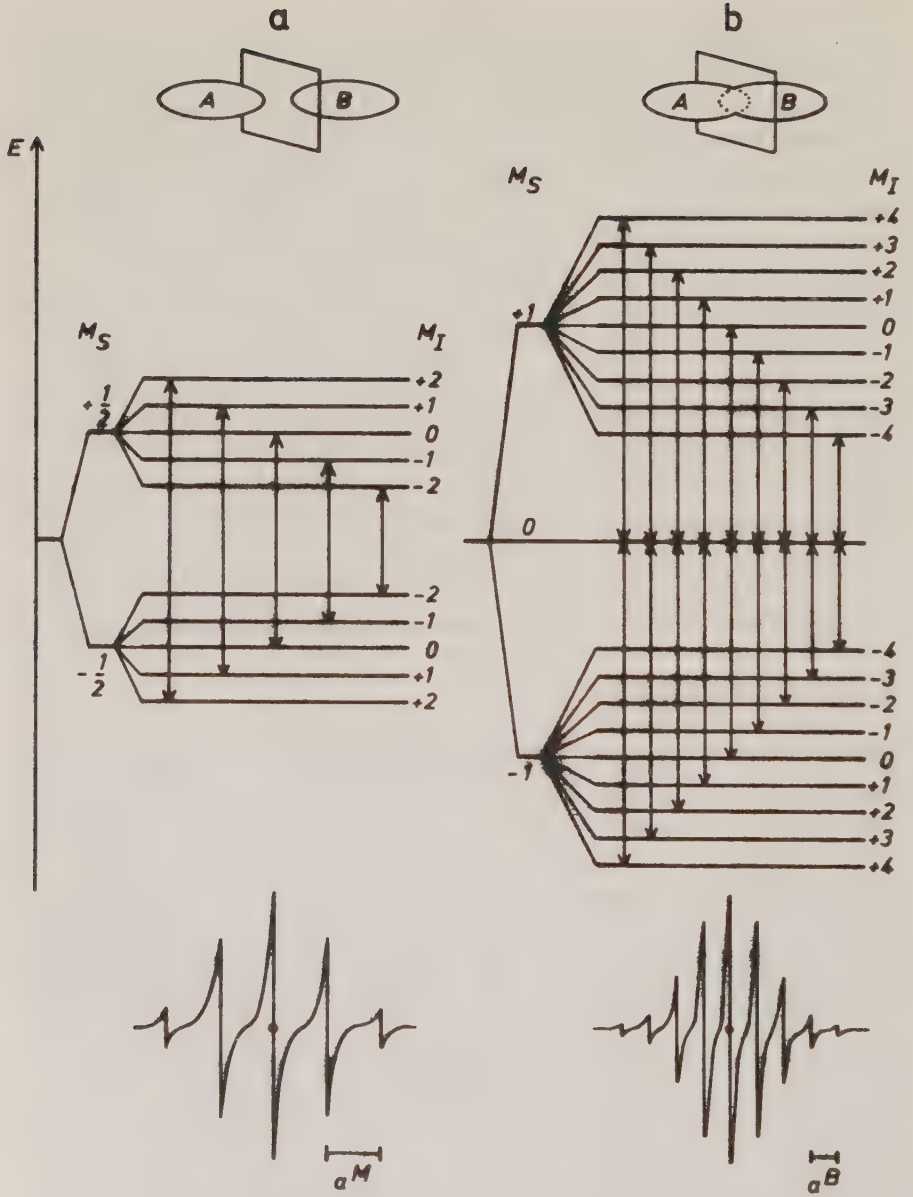


Abb. 4: a) Wechselwirkung zweier ungepaarter Elektronen mit je vier äquivalenten Protonen in den Hälften A und B eines symmetrischen Zweispinsystems für $|J| \ll |a|$, b) dto. für $|J| \gg |a|$

Untersuchungen an unsymmetrischen Spezies, deren Teile A und B nicht mehr identisch sind, sollten eine Überlagerung der jeweiligen Teilspektren erkennen lassen. A.Krüger konnte dies am Beispiel eines Zweispinsystems zeigen, welches je eine Galvinoxyl- und eine Nitroxidkomponente als Spinträger enthält[+].

Sind die freien Elektronen eines symmetrischen Zweispinsystems nicht mehr unabhängig, sondern treten infolge einer Überlappung ihrer Orbitale miteinander in Wechselwirkung, liegt ein Biradikal vor, dessen Termschema für den Fall des starken Austauschs ($|J| \gg |a|$) in Abb. 4b dargestellt ist. Jedes Elektron hält sich nun mit gleicher Wahrscheinlichkeit in den Teilen A und B des Biradikals auf und tritt mit Kernen beider Molekülhälften in Wechselwirkung. Die zugehörigen Kopplungsparameter a^B betragen dann analog zu Lit. [24,31] in SI-Energieeinheiten (Vgl. Kap. 5.3.!)

$$a^B = \frac{2\,\mu_o}{3}\, g\, \mu_B\, g_K\, \mu_K\, \frac{1}{2}\, (|\Psi_A\ (r = 0)|^2 + |\Psi_B\ (r = 0)|^2), \qquad (15)$$

mit $|\Psi_A\ (r = 0)|^2$ = Spindichte eines Elektrons an einem Kernort der Hälfte A und $|\Psi_B\ (r = 0)|^2$ = Spindichte desselben Elektrons an einem äquivalenten Kernort der Hälfte B. Da für symmetrische Biradikale $|\Psi_A\ (r = 0)|^2 = |\Psi_B\ (r = 0)|^2 = |\Psi\ (r = 0)|^2$ gilt, vereinfacht sich (15) zu einer Form, die der Beziehung (10) entspricht. Man muß aber berücksichtigen, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi(r = 0)|^2$ eines Elektrons an einem gegebenen Kernort des betrachteten Biradikals nur halb so groß ist wie im entsprechenden Monoradikal oder Doppel-Dublett ($a^B = a^M/2$), denn in einem symmetrischen Biradikal verbringt ein freies Elektron jeweils nur 50% seiner Zeit in einer der separaten Molekülhälften.

Das Termschema der Abb. 4b ergibt sich direkt aus Beziehung (11), wenn man dort m_S und m_I durch die Gesamtspinquantenzahlen M_S und M_I ersetzt. Wie man sieht, sind die Energieabstände zwi-

---

[+] Beabsichtigte Dissertation Angelika Krüger, FU Berlin

schen den Unterniveaus eines Zeeman-Terms im Biradikal und Doppel-Dublett gleich, weil die Verdopplung der Quantenzahl m_S im oberen und unteren Zeeman-Niveau des Biradikals durch die Halbierung der Kopplungskonstante a gerade kompensiert wird. Mit den EPR-Auswahlregeln ($\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$) erhält man zwei identische Serien von Übergängen, die eine aus neun Komponenten bestehende Hfs hervorrufen. An der Gesamtaufspaltung des Spektrums ändert sich gegenüber Monoradikal und Doppel-Dublett nichts, da in (13) das Produkt aus Kopplungsparameter a und Gesamtspinquantenzahl M_I konstant bleibt.

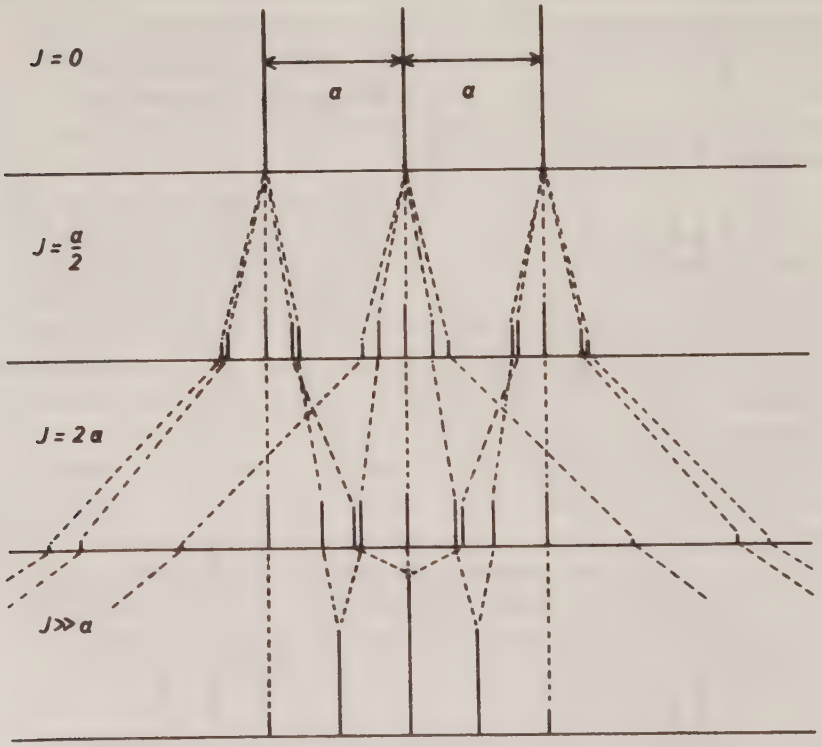


Abb. 5 (Lit. [28,31]): Berechnete Linienlagen und -intensitäten der Hfs eines Zweispinsystems bei Kopplung mit zwei äquivalenten Kernen (I = 1) in Abhängigkeit von der Austauschenergie J

Während sich das Erscheinungsbild einer Hfs für die Grenzfälle des schwachen und starken Austauschs relativ leicht voraussagen läßt, sind die Verhältnisse im Übergangsbereich mittlerer Wechselwirkung ($|J| \approx |a|$) erheblich komplizierter. A.Rassat et al. haben den Hfs-Habitus eines Zweispinsystems bei Wechselwirkung mit zwei äquivalenten Kernen ($I = 1$) in Abhängigkeit von der Austauschenergie J berechnet und in Form von Strichspektren dargestellt [28]. Eine solche Darstellung, die auch von anderen Autoren nachvollzogen wurde [31], ist in Abb. 5 wiedergegeben. Im Bereich zwischen $J = 0$ und $|J| \gg |a|$ können theoretisch bis zu fünfzehn Hfs-Linien auftreten.

Die von der Theorie geforderten Hfs-Spektren für Zweispinsysteme mit schwachem, mittlerem und starkem skalaren Austausch wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen experimentell an Bisnitroxiden nachgewiesen [28,33,34]. Abb. 6 stellt drei charakteristische Spektren von Vertretern dieser Verbindungsklasse einander

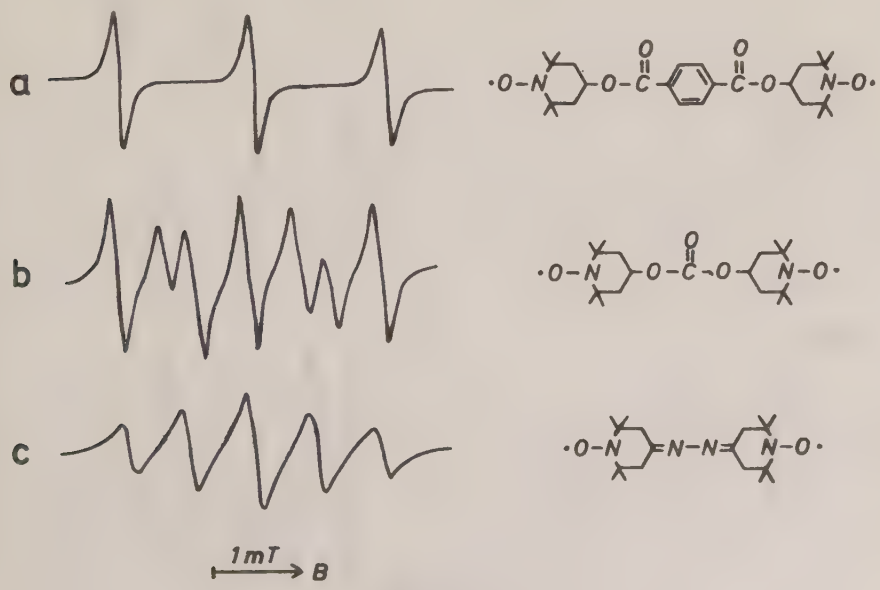


Abb. 6 (Lit. [28]): Hfs-Spektren einiger Bisnitroxide

gegenüber. Die Austauschwechselwirkung wird mit abnehmender Entfernung zwischen den ungepaarten Elektronen größer, und ein Vergleich mit den Strichspektren der Abb. 5 zeigt, daß in Abb. 6a und 6c die Fälle schwachen ($J = 0$ oder $|J| \ll |a|$) bzw. starken Austauschs ($|J| \gg |a|$) verwirklicht sind, während für Abb. 6b eine Austauschenergie von $|J| \approx |2a|$ angenommen werden kann. G.R.Luckhurst [35] berichtet in diesem Zusammenhang über alternierende Linienbreiten im EPR-Spektrum eines ähnlichen Biradikals, dessen Nitroxidgruppen durch eine Glutaratbrücke miteinander verknüpft sind, und führt diesen Effekt darauf zurück, daß Konformationsänderungen in der Brücke und die damit verbundene zeitliche Variation des Spinabstands eine Modulation von J hervorrufen.

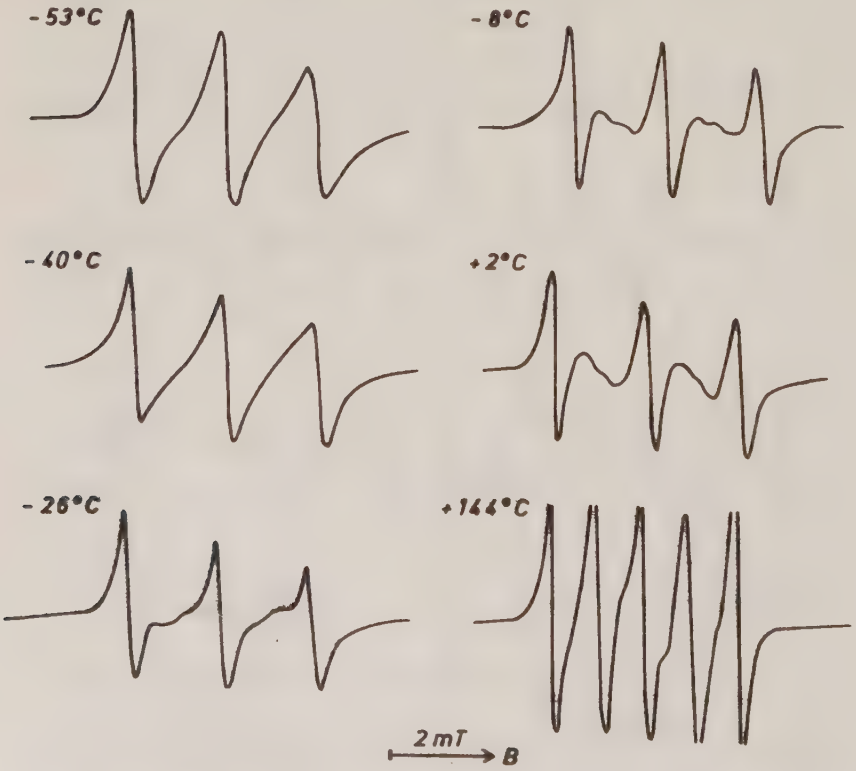
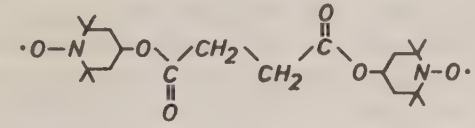


Abb. 7 (Lit. [29]): Hfs-Spektren des Bisnitroxids I bei verschiedenen Temperaturen

Der Einfluß von Konformationsänderungen auf die Austauschenergie J hat zur Folge, daß einige Bisnitroxide, darunter auch das von Luckhurst beschriebene, in ihren Hfs-Spektren eine beträchtliche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Je nach den Meßbedingungen lassen sich verschiedene Werte für die Austauschenergie "einstellen", und der Habitus der Hfs kann dementsprechend vom Erscheinungsbild dreier Linien bei tiefer Temperatur ($J \approx 0$) bis zum Auftreten der für den starken Austausch charakteristischen fünf Komponenten bei hoher Temperatur ($|J| \gg |a|$) kontinuierlich verändert werden [29]. In Abb. 7 sind die Hfs-Spektren des Bisnitroxids I für sechs verschiedene Meßtemperaturen wiedergegeben.



I

3.1.2.3. Glasspektren

Analog zur anisotropen Hyperfeinwechselwirkung zwischen Elektron und Kern (Kap. 3.1.1.2.) tritt auch zwischen den magnetischen Momenten zweier Elektronen eine dipolare Kopplung auf. Eine der isotropen Hfs entsprechende Kontakt-Wechselwirkung braucht dagegen bei Elektronen nicht berücksichtigt zu werden, denn aufgrund des Pauli-Verbots ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons am Ort des anderen gleich Null [36].

Man sagt, daß sich ein Molekül mit dem Gesamtelektronenspin $S = 1$ in einem Triplettzustand befindet, weil es für S in einem äußeren Magnetfeld drei Orientierungsmöglichkeiten gibt. Im Gegensatz zu Dublettsystemen, deren Zeeman-Niveaus beim Fehlen eines äußeren Feldes entartet sind, führt die dipolare Wechselwirkung in Molekülen mit Triplettzustand jedoch zu einer sogenannten Nullfeldaufspaltung, d.h. auch ohne äußeres Feld wird die Entartung der Zeeman-Terme aufgehoben. Die relative Lage der Energieniveaus läßt sich mit Hilfe der Nullfeldparameter D und E beschreiben (Abb. 8).

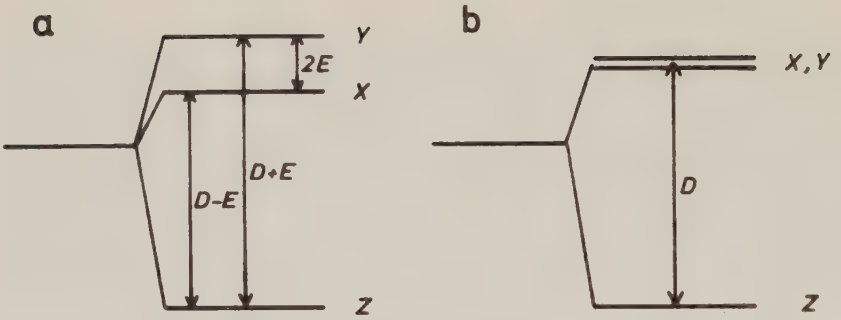


Abb. 8: Nullfeldaufspaltung eines Triplettzustands
a) D,E > 0; b) D > 0, E = 0

Jedes Nullfeld-Energieniveau kann in Beziehung zu einer der drei Achsen des moleküleigenen Koordinatensystems gesetzt werden und ändert seine Energie in einem anwachsenden Magnetfeld B nicht, wenn dieses Feld parallel zur betrachteten Achse verläuft. Für den allgemeinen Fall, daß die drei Molekülachsen inäquivalent sind, entspricht die Nullfeldaufspaltung etwa der Abb. 8a, wobei D den Abstand zwischen z-Niveau und der Mitte der beiden anderen Niveaus darstellt, die ihrerseits durch 2E voneinander getrennt sind. Das Vorzeichen von E läßt sich umkehren, wenn man x- und y-Achse vertauscht. In zylindersymmetrischen Molekülen werden zwei Achsen äquivalent. Man bezeichnet dann die dritte Achse mit z und erhält wegen E = 0 ein Termschema, in dem zwei Niveaus entartet sind (Abb. 8b).

Die dipolare Wechselwirkung zweier ungepaarter Elektronen kann durch einen geeigneten Spin-Hamiltonoperator [24,31,37] beschrieben werden. Vernachlässigt man die Anisotropie des g-Faktors, ergeben sich aus einem solchen Hamiltonoperator unter Berücksichtigung der Zeeman-Terme die Energieeigenwerte in erster Näherung [31,37] zu

$$E_{M_S} = g\,\mu_B\,B\,M_S + \frac{1}{2}\left[M_S^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right]\left[(3n^2-1)D + 3(l^2-m^2)E\right], \qquad (16)$$

worin l, m und n die Richtungscosinus des äußeren Feldes B bezüglich der x-, y- und z-Achse des moleküleigenen Koordinatensystems bedeuten. Dementsprechend beträgt die Energiedifferenz zwischen zwei Niveaus, deren Quantenzahlen M_S sich um eine Einheit unterscheiden,

$$\Delta E_{|M_S\rangle \leftrightarrow |M_S+1\rangle} = g\,\mu_B\,B + \frac{1}{2}(2M_S+1)\left[(3n^2-1)D + 3(l^2-m^2)E\right]. \tag{17}$$

Die Resonanzfeldstärken für die erlaubten Übergänge in Systemen mit Triplettzustand (M_S = +1, 0, -1) sind demnach

$$B_{|0\rangle \leftrightarrow |+1\rangle} = B_o - \frac{1}{2}\left[(3n^2-1)D' + 3(l^2-m^2)E'\right]$$
$$\text{und} \quad B_{|-1\rangle \leftrightarrow |0\rangle} = B_o + \frac{1}{2}\left[(3n^2-1)D' + 3(l^2-m^2)E'\right], \tag{18}$$

mit $D' = D/g\cdot\mu_B$ bzw. $E' = E/g\cdot\mu_B$ (Vgl. Kap. 5.3.!). Die Größe der Koeffizienten l^2, m^2 und n^2 richtet sich nach dem Winkel θ zwischen dem äußeren Feld B und den Hauptachsen des Moleküls. Zum Beispiel werden für $B \parallel x$ cos $\theta_{B,x} = 0^o$ und cos $\theta_{B,y;\ B,z} = 90^o$; folglich gelten in diesem Fall $l^2 = 1$ sowie m^2, $n^2 = 0$. Zu jeder der drei Hauptachsenorientierungen gehört also mit (18) ein Paar symmetrisch bezüglich B_o liegender Resonanzfeldstärken. Ihre Werte sind im einzelnen:

$$B \parallel x: \quad B_{x_1,\ x_2} = B_o \pm \frac{1}{2}(D' - 3E')$$
$$B \parallel y: \quad B_{y_1,\ y_2} = B_o \pm \frac{1}{2}(D' + 3E') \tag{19}$$
$$B \parallel z: \quad B_{z_1,\ z_2} = B_o \pm D'$$

Darüber hinaus existiert eine weitere Resonanz beim sogenannten Halbfeld ("g" = 4), die dem verbotenen und daher oft intensitätsschwachen Übergang $\Delta M_S = \pm 2$ zugeordnet werden kann:

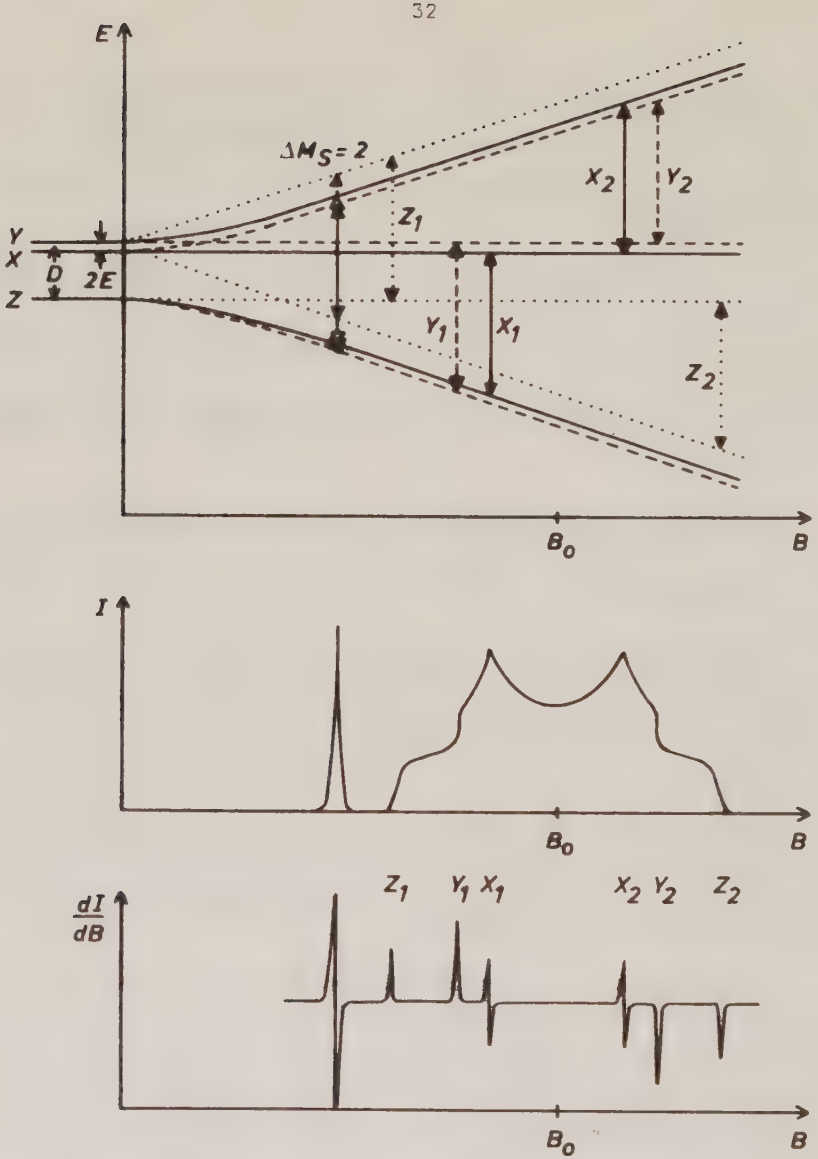


Abb. 9: Oben: Triplett-Termschema mit Nullfeldaufspaltung in Abhängigkeit vom Magnetfeld B für die drei Hauptachsenorientierungen (D, E > 0; ——— B ∥ x, – – – B ∥ y, ····· B ∥ z)
Mitte: Entsprechendes Absorptionsspektrum in einer Glasmatrix
Unten: Idealisierte 1. Ableitung des Spektrums

$$B_{|-1\rangle \leftrightarrow |+1\rangle} = \frac{1}{2} B_o \qquad (20)$$

Am bequemsten sind die Resonanzfeldstärken aus Messungen in einer isotropen Glasmatrix zugänglich. Die räumliche Verteilung der paramagnetischen Teilchen ist dort zwar regellos, aber zeitlich konstant, und für eine vorgegebene Richtung des äußeren Magnetfelds absorbieren die einzelnen Systeme entsprechend ihrer jeweiligen Orientierung bei unterschiedlichen Feldwerten Mikrowellenenergie. Das resultierende EPR-Spektrum stellt damit die Summe der Einzelabsorptionen aller Teilchen dar [23]. Die Zusammenhänge zwischen der Lage der Resonanzfeldstärken in einem Triplett-Termschema und den sich daraus ergebenden Absorptionsspektren werden durch Abb. 9 veranschaulicht.

Neben der Halbfeldresonanz zeigt das EPR-Spektrum sechs symmetrisch bezüglich B_o liegende Signale, deren Abstände im hier gewählten Beispiel ($D, E > 0$) von außen nach innen $2D'$, $D' + 3E'$ und $D' - 3E'$ betragen. In zylindersymmetrischen Molekülen fallen wegen $E = 0$ die jeweiligen x- und y-Signale zusammen, so daß statt der ursprünglichen drei nur noch zwei Linienpaare um B_o gefunden werden. Ist die Hochfeldnäherung ($B_o \gg D'$) erfüllt, lassen sich Glasspektren mit Hilfe von (19) auswerten. Man erhält dann für die Nullfeldparameter:

$$D' = \frac{1}{2} (B_{z_2} - B_{z_1})$$
$$E' = \frac{1}{6} (B_{y_2} - B_{x_2} + B_{x_1} - B_{y_1}) \qquad (21)$$

Der zur Beschreibung der dipolaren Elektronenwechselwirkung in Triplettzuständen herangezogene Spin-Hamiltonoperator bleibt auch für Systeme höherer Multiplizität gültig [24,31,38-40]. Dementsprechend lauten z.B. die Resonanzfeldstärken für Übergänge zwischen benachbarten Zeeman-Niveaus in einem Molekül mit Quintettzustand ($S = 2$) unter Berücksichtigung von (16) und (17):

$$
\begin{aligned}
E_{|-2\rangle \longleftrightarrow |+2\rangle} &= B_o - \tfrac{3}{2}\left[(3n^2 - 1)D' + 3(l^2 - m^2)E'\right] \\
E_{|-1\rangle \longleftrightarrow |+1\rangle} &= B_o - \tfrac{1}{2}\left[(3n^2 - 1)D' + 3(l^2 - m^2)E'\right] \\
E_{|-1\rangle \longleftrightarrow |\ 0\rangle} &= B_o + \tfrac{1}{2}\left[(3n^2 - 1)D' + 3(l^2 - m^2)E'\right] \\
E_{|-2\rangle \longleftrightarrow |-1\rangle} &= B_o + \tfrac{3}{2}\left[(3n^2 - 1)D' + 3(l^2 - m^2)E'\right]
\end{aligned}
\qquad (22)
$$

Im Gegensatz zum Triplettzustand existieren hier für jede Hauptachsenorientierung zwei Paare symmetrisch um B_o liegender Resonanzen. Ihre Feldstärken sind:

$$
\begin{aligned}
B \parallel x: \quad B_{x_1,\ x_4} &= B_o \pm \tfrac{3}{2}(D' - 3E') \\
B_{x_2,\ x_3} &= B_o \pm \tfrac{1}{2}(D' - 3E') \\
B \parallel y: \quad B_{y_1,\ y_4} &= B_o \pm \tfrac{3}{2}(D' + 3E') \\
B_{y_2,\ y_3} &= B_o \pm \tfrac{1}{2}(D' + 3E') \\
B \parallel z: \quad B_{z_1,\ z_4} &= B_o \pm 3D' \\
B_{z_2,\ z_3} &= B_o \pm D'
\end{aligned}
\qquad (23)
$$

Man kann daher in einem Quintett-Glasspektrum maximal zwölf Linien erwarten, während sich diese Zahl bei E = 0 auf acht verringern würde. Im letzteren Fall sollten die korrespondierenden Komponenten der vier Linienpaare durch 6D', 3D', 2D' bzw. D' voneinander getrennt sein.

Wie im folgenden (Kap. 3.1.2.4.) noch gezeigt wird, ist die Größe von D' mit dem Abstand zwischen zwei ungepaarten Elektronen verknüpft. In Systemen mit mehr als zwei ungepaarten Elektronen stellt das gemessene D' einen Mittelwert aus der Summe

aller D'_{ij} dar, die sich durch paarweise Kombination verschiedener Elektronen i und j ergeben [40,41]. Da sich vier Elektronen zu sechs unterschiedlichen Paaren zusammenfassen lassen, gilt für einen Quintettzustand

$$D' = \frac{1}{6} \Sigma D'_{ij} \qquad (24)$$

und analog $$E' = \frac{1}{6} \Sigma E'_{ij}.$$

In der Praxis wird die Auswertung eines Quintettspektrums erschwert, weil neben dem Quintett auch noch Triplettzustände thermisch bevölkert sein können. Außerdem führt eine unvollständige Radikalerzeugung zum Auftreten von Quartettmolekülen, was den Spektrenhabitus zusätzlich kompliziert.

Im Gegensatz zur Hyperfeinstruktur bezeichnet man die auf der dipolaren Wechselwirkung zwischen Elektronen beruhende Aufspaltung im EPR-Spektrum als Feinstruktur. Prinzipiell tritt auch in Glasspektren eine Hyperfeinwechselwirkung auf, aber wegen der großen Linienbreite der Feinstrukturkomponenten kann sie in der Regel nicht aufgelöst werden.

3.1.2.4. Nullfeldparameter und Molekülstruktur

Die erwähnte Beziehung zwischen Elektronenabstand und Nullfeldparameter D (bzw. D') läßt sich durch zwei idealisierte Grenzfälle beschreiben. Dabei handelt es sich einmal um das Modell der "vollständigen Lokalisation" beider Elektronen und zum anderen um das Modell der "vollständigen Delokalisation". Faßt man die ungepaarten Elektronen als Punkt-Dipole auf und nimmt an, daß sie in ihren Positionen streng lokalisiert bleiben, erhält man im SI-System (Vgl. Kap. 5.3.!)

$$|D'| = \frac{3}{8\pi} \frac{\mu_0}{r^3} \frac{9 \mu_B}{}, \qquad (25)$$

wobei der Verbindungsvektor der beiden Elektronen in der z-Achse des Moleküls liegt. Das absolute Vorzeichen des D-Parameters

ist aus den üblichen EPR-Experimenten nicht zugänglich, es kann aber durch Messungen bei der Temperatur flüssigen Heliums bestimmt werden [42]. Mit $g \approx 2$ entspricht (25) der bekannten Gleichung [43]

$$|D'| = \frac{3\,\mu_B}{r^3}\,, \qquad (26)$$

in der die Dimension des Nullfeldparameters eine cgs-Einheit (Vgl. Kap. 5.3.!) ist.

Das Modell der Punkt-Dipole geht auf ein analoges NMR-Problem zurück [44]. Die Verhältnisse liegen dort aber wesentlich einfacher, weil die NMR-Dipole durch Protonen repräsentiert werden und sie sich wegen ihrer Bindung an andere Atome stets in einer definierten Position befinden. Demgegenüber muß man bei ungepaarten Elektronen mit einer mehr oder weniger starken Delokalisation rechnen. Unter der Voraussetzung, daß die beiden Bereiche der Delokalisation eindeutig voneinander getrennt sind und daß ihre Ausdehnung klein gegen den Abstand ihrer Zentren ist, lassen sich (25) und (26) näherungsweise anwenden. In dieser Näherung stellt r den experimentell ermittelten Abstand der Spindichteschwerpunkte dar und kann mit aus Molekülmodellen bestimmten r-Werten verglichen werden. Etwaige Abweichungen oder Übereinstimmungen erlauben dann Rückschlüsse auf die vorliegende Molekülgeometrie [45-48].

Mit zunehmender Überlappung der Delokalisationsbereiche wird die Korrelation zwischen r und D' schlechter. In der Regel ergeben sich dann aus (25) und (26) zu kleine Werte für r, was man an Verbindungen, deren spintragende Gruppen über die gemeinsame Brücke in Konjugation treten können, besonders deutlich sieht [47,48] (Vgl. Kap. 4.3.5.5.!). Im Falle einer "vollständigen Delokalisation" der ungepaarten Elektronen wird das moleküleigene Koordinatensystem so gewählt, daß die Molekülebene mit der xy-Ebene zusammenfällt. Die z-Achse steht senkrecht auf dieser Ebene, in der auch der Verbindungsvektor der ungepaarten Elektronen liegt, und an die Stelle von (25) und (26)

treten zwei Beziehungen, die sich von den ersteren durch einen Faktor zwei im Nenner unterscheiden [23,49]. Bei gleichem Abstand der Spindichteschwerpunkte führt eine "vollständige Delokalisation" also zu einem halb so großen D-Parameter wie eine "vollständige Lokalisation".

Die tatsächlichen Verhältnisse in einem Molekül lassen sich oft weder durch das eine noch durch das andere Modell befriedigend beschreiben. Zur theoretischen Ermittlung von D müssen dann kompliziertere Verfahren, wie z.B. HMO- und D-Tensorberechnungen, herangezogen werden [18,47,48,50].

Auch der Nullfeldparameter E steht in enger Beziehung zur Molekülgeometrie, denn seine Größe ist ein Maß für die Inäquivalenz von x- und y-Achse. Während E in zylindersymmetrischen Molekülen den Wert Null hat, ist sein Betrag in den übrigen Fällen meistens etwa eine Größenordnung kleiner als derjenige des entsprechenden D-Parameters.

3.2. Grundlagen der ENDOR-Methode [31,51]

Im ENDOR-Experiment strahlt man mit Hilfe eines Mikrowellenfeldes einen EPR-Übergang sättigend ein und registriert gleichzeitig die Änderung der Signalintensität dieses Übergangs in Abhängigkeit von einer zusätzlich eingestrahlten NMR- (Radio-) Frequenz. Die ENDOR-Methode gehört also zu den Doppelresonanzverfahren (ENDOR = Electron Nuclear DOuble Resonance). Ihr Prinzip soll am einfachsten radikalischen System, in dem ein ungepaartes Elektron mit einem Kern vom Spin $I = \frac{1}{2}$ in Wechselwirkung tritt, erläutert werden.

Die Energieeigenwerte eines solchen Systems betragen unter Berücksichtigung der Kern-Zeeman-Aufspaltung in erster Näherung

$$E_{m_S,\, m_I} = g\, \mu_B\, B\, m_S - g_K\, \mu_K\, B\, m_I + a'\, m_S\, m_I \,. \qquad (27)$$

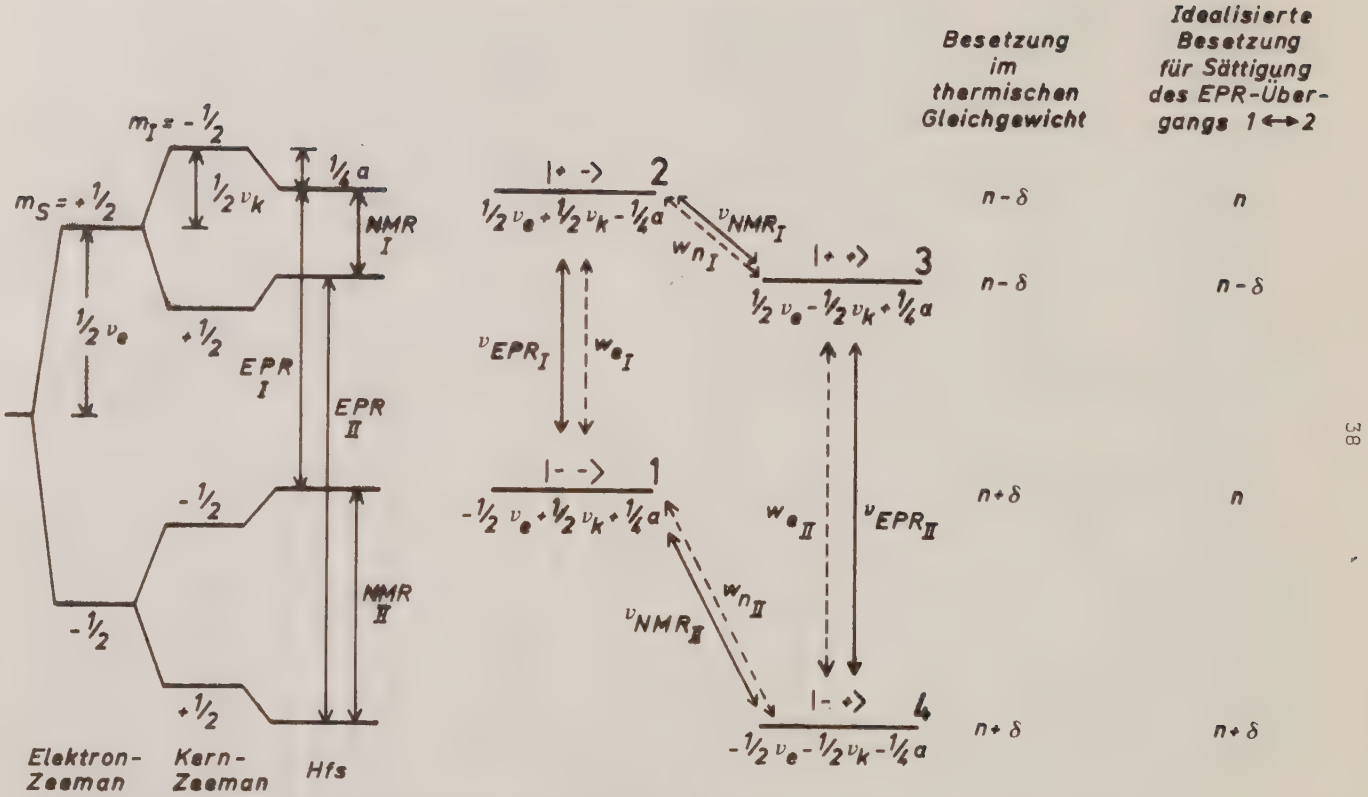


Abb. 10: Resonanzübergänge, Relaxationswege (ohne Kreuzrelaxationen) und Besetzungsverhältnisse für ein System mit S = 1/2 und I = 1/2 ($0 < a < 2\nu_k$); linkes Diagramm: Termschema, rechtes Diagramm: Vier-Niveau-Schema

Durch Umformen in Frequenzeinheiten wird mit

$$\frac{g\,\mu_B\,B}{h} = \nu_e\,,\quad \frac{g_K\,\mu_K\,B}{h} = \nu_K \text{ und } \frac{a'}{h} = a \qquad (28)$$

aus (27) die Beziehung

$$E_{m_S,\,m_I}/h = \nu_e\,m_S - \nu_K\,m_I + a\,m_S\,m_I\,. \qquad (29)$$

Abb. 10 gibt die entsprechenden Energieniveaus für den Fall $0 < a < 2\nu_K$ in einem gewöhnlichen Termschema sowie einem zweckmäßigeren Vier-Niveau-Schema wieder.

Geht man davon aus, daß sich die Besetzungszahlen n von entarteten Energieniveaus bei Anlegen eines äußeren Magnetfelds gemäß der Boltzmann-Verteilung um $\pm\,\delta$ verschieben, erhält man für den Fall des thermischen Gleichgewichts die in Abb. 10 angeführten Populationsverhältnisse. Da die Kern-Zeeman-Energie sehr viel kleiner ist als die entsprechende Energie der Elektronen, sollen Besetzungszahldifferenzen zwischen den Niveaus $|m_S, +\frac{1}{2}\rangle$ und $|m_S, -\frac{1}{2}\rangle$ in dieser Betrachtung vernachlässigt werden.

Wenn man jetzt den EPR-Übergang $1 \longleftrightarrow 2$ mit so hoher Mikrowellenleistung einstrahlt, daß die Relaxationsrate w_{eI} ($w_{eI} = 1/T_{1e}$) nicht mehr konkurrenzfähig bleibt, kommt es zu einer Gleichbesetzung der Niveaus 1 und 2 (Vgl. Kap. 3.1.1.1.!). Mit der Annahme, daß diese Sättigung die Niveaus 3 und 4 nicht beeinflußt, ergeben sich dann neue, idealisierte Besetzungsverhältnisse (Abb. 10). Zusätzlich zum Mikrowellenfeld wird nun eine Radiofrequenz eingestrahlt. Während man die Sättigung des EPR-Übergangs aufrechterhält, sweept man die Radiofrequenz und beobachtet dabei die Intensität des EPR-Signals. Erreicht die Radiofrequenz eine Größe, die dem Abstand

$$\nu = \nu_K - \frac{1}{2}\,a \qquad (30)$$

der Energieniveaus 2 und 3 entspricht, werden Übergänge zwischen diesen Niveaus induziert. Da die Besetzungszahl im Niveau

2 größer ist als in 3, finden hauptsächlich Übergänge von 2 nach 3 statt, und es wird dadurch wieder eine Populationsdifferenz zwischen den Niveaus 1 und 2 aufgebaut. Wenn die Resonanzbedingung (30) erfüllt ist, erhöht sich also die Intensität des beobachteten EPR-Übergangs, und diese Intensitätserhöhung wird als ENDOR-Signal registriert. Ein zweites ENDOR-Signal kann bei der Radiofrequenz

$$\nu = \nu_k + \frac{1}{2} a \qquad (31)$$

beobachtet werden. Das Radiowellenfeld induziert hier Übergänge zwischen den Niveaus 4 und 1, wobei wegen der unterschiedlichen Besetzungszahlen die Emission von 4 nach 1 überwiegt. Die Gleichbesetzung zwischen den Niveaus 1 und 2 wird dadurch abermals aufgehoben, und eine Erhöhung der EPR-Absorption ist die Folge. Weil die Intensitätsänderung eines EPR-Signals in Abhängigkeit von der NMR- (Radio-)Frequenz registriert wird, kann man ENDOR auch als spezielles NMR-Experiment betrachten, bei dem das ungepaarte Elektron als Detektor dient.

Gegenüber der EPR eröffnet die ENDOR-Methode einen zusätzlichen Relaxationsweg ($2 \longrightarrow 3 \longrightarrow 4 \longrightarrow 1$), der die effektive Spin- Gitter-Relaxationszeit T_{1e} herabsetzt. Um diesen zweiten Weg zu einer wirkungsvollen Alternative zu machen, muß jedoch die Voraussetzung $w_n \approx w_e$ annähernd erfüllt sein. Zwar gilt für Protonen in den üblichen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur $w_n \ll w_e$, aber da die beiden Relaxationsraten über die Beziehung

$$\frac{w_n}{w_e} = C \left(\frac{\eta}{T} \right)^2 \qquad (32)$$

miteinander verknüpft sind (C ist eine temperaturunabhängige Konstante), lassen sich die gewünschten Bedingungen in der Regel durch Temperaturerniedrigung oder die Wahl hochviskoser Lösungsmittel erzielen.

Die Linienanordnung in einem ENDOR-Spektrum hängt vom Größenverhältnis zwischen dem Kopplungsparameter a und der freien

Kernfrequenz ν_k ab. Für $|a| < 2\nu_k$ gelten die Beziehungen (30) und (31), während man die Resonanzfrequenzen im umgekehrten Fall aus

$$\nu = \left|\frac{a}{2}\right| \pm \nu_k \qquad (33)$$

erhält. Jeder Satz äquivalenter Kerne liefert daher im ENDOR-Spektrum eines Monoradikals zwei Linien, die entweder symmetrisch um die betreffende freie Kernfrequenz oder aber symmetrisch um $\frac{a}{2}$ liegen. Die Anzahl äquivalenter Kerne ist für das ENDOR-Experiment im Gegensatz zur EPR ohne Bedeutung.

Ein wesentlicher Vorteil der ENDOR-Methode liegt also darin, daß die Linienzahl eines Spektrums reduziert und die Auflösung entsprechend gesteigert wird. Dies zeigt vor allem ein Vergleich der Liniendichten Ω_{EPR} und Ω_{ENDOR}. Die Liniendichte Ω ist gegeben durch die Anzahl der Linien, bezogen auf die Gesamtbreite des Spektrums:

$$\Omega_{EPR} = \frac{\prod_{k=1}^{K} (2n_k\, I_k + 1)}{2 \sum_{k=1}^{K} |a_k|\, n_k\, I_k} \quad ; \quad \Omega_{ENDOR} = \frac{2K}{|a_{max}|} \qquad (34)$$

In diesen Beziehungen entspricht K der Anzahl von Sätzen n_k äquivalenter Kerne und a_{max} der größten Kopplungskonstante des Spektrums.

Als Nachteile der ENDOR-Methode kann man neben dem bereits erwähnten Informationsverlust über die Anzahl der zu einer Kopplungskonstante gehörenden Kerne anführen, daß die Empfindlichkeit, verglichen mit einem EPR-Experiment, auf 1-10% zurückgeht. Ebenso wie bei der EPR sind Vorzeichen von Hyperfeinkopplungsparametern aus einem gewöhnlichen ENDOR-Spektrum nicht zugänglich. Coppingers Radikal (1d) war die erste organische Verbindung, auf die ENDOR in Lösung angewendet wurde [52].

3.3. ENDOR-induced EPR (EIE)

Während im ENDOR-Spektrum die Änderung einer EPR-Signalintensität in Abhängigkeit von der Radiofrequenz wiedergegeben wird, zeigt ein EIE-Spektrum, welchen Effekt das Einstrahlen einer festliegenden NMR-Frequenz auf das EPR-Spektrum hat [53]. Man sweept also nicht wie im ENDOR-Experiment bei konstanter Magnetfeldstärke die Radiofrequenz, sondern justiert diese Frequenz auf der Spitze einer ENDOR-Linie und verändert kontinuierlich das Magnetfeld. Das resultierende EIE-Spektrum ähnelt zwar einem EPR-Spektrum, aber es kommt aufgrund des ENDOR-Effektes zustande.

Verzichtet man auf eine Magnetfeldmodulation, wird das EIE-Spektrum in Form einer Absorptionskurve aufgezeichnet, deren Amplitude bei einer gegebenen Magnetfeldstärke gerade der Amplitude derjenigen ENDOR-Linie entspricht, die man beobachten könnte, wenn unter Festhalten der betreffenden Feldstärke die Radiofrequenz gesweept würde. Der Vorteil der ENDOR-induzierten EPR liegt darin, daß man mit dieser Methode überlappende Spektren unterschiedlicher Spezies voneinander trennen kann [53].

3.4. TRIPLE-Resonanzen

Ein Verfahren, bei dem die in einem konstanten äußeren Magnetfeld befindliche Probe zusätzlich zum EPR-Mikrowellenfeld mit zwei NMR-Frequenzen bestrahlt wird, bezeichnet man als TRIPLE-Resonanz. Je nach Wahl der NMR-Frequenzen lassen sich die Fälle der "Special"- und "General"-TRIPLE-Resonanz unterscheiden.

Im Special-TRIPLE-Experiment [54] sweept man beide NMR-Felder von der jeweiligen Spektrenmitte aus symmetrisch nach außen. Die ENDOR-Resonanzfrequenzen (30) und (31) werden dadurch für äquivalente Kerne gleichzeitig erreicht, und das entsprechende Spektrum weist pro Kopplungskonstante nur noch eine Linie im Abstand $\frac{a}{2}$ vom Nullpunkt auf. Gegenüber dem gewöhnlichen ENDOR-Spektrum kann man mit einer Intensitätserhöhung der Signale

rechnen, weil das gleichzeitige Induzieren zweier NMR-Übergänge eine besonders wirksame Entsättigung der am EPR-Übergang beteiligten Niveaus (Vgl. Abb. 10!) zur Folge hat.

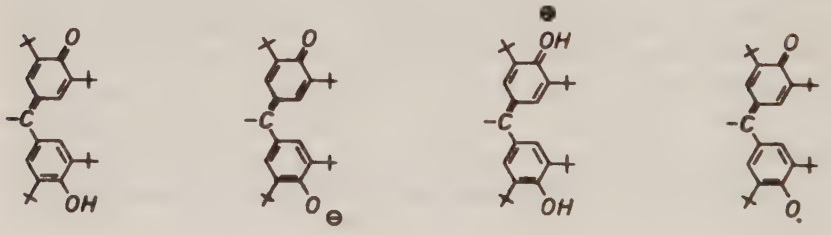
Wesentlich interessantere Informationen bietet die General-TRIPLE-Resonanz, denn mit dieser Methode sind im Gegensatz zur ENDOR-Technik Aussagen über die relativen Vorzeichen von Kopplungskonstanten möglich [1]. Im Unterschied zum Special-TRIPLE-Experiment werden dabei gleichzeitig die NMR-Resonanzfrequenzen zweier inäquivalenter Kernsorten eingestrahlt. Man justiert zu diesem Zweck das erste Radiofeld auf einem bestimmten NMR-Übergang und fährt das zweite Radiofeld durch. Als Beobachtungsgröße dient somit die Intensitätsänderung des ENDOR-Signals einer Kernsorte, während ein NMR-Übergang einer anderen Kernsorte gesättigt wird.

Besitzen die Kopplungskonstanten zweier inäquivalenter Kerne gleiches Vorzeichen und pumpt man auf der Hoch- oder Tieffrequenzseite des Spektrums den NMR-Übergang eines dieser beiden Kerne, so führt der Sweep des zweiten Radiofelds dazu, daß auf der Spektrenseite der Pumpfrequenz die Intensität des dem anderen Kern zugeordneten Signals abnimmt, während sie auf der gegenüberliegenden Seite größer wird. Für entgegengesetzte Vorzeichen der Kopplungsparameter gilt das Umgekehrte: Auf der Spektrenseite der Pumpfrequenz erfolgt eine Intensitätszunahme, und die korrespondierende Linie auf der anderen Seite wird kleiner.

4. Spezieller Teil

4.1. Substanzenschlüssel

Das nebenstehende Formelschema zeigt eine Zusammenstellung der im Rahmen dieser Arbeit spektroskopisch untersuchten Verbindungen.



R_1 R_2 R_3 R_4

R-Schlüssel

a : Galvinole	$R = R_1$
b : Galvinolanionen	mindestens ein $R = R_2$, evtl. weitere $R = R_1$ oder R_2
c : Galvinolkationen	mindestens ein $R = R_3$, evtl. weitere $R = R_1$ oder R_3
d : Monogalvinoxyle	ein $R = R_4$, evtl. weitere $R = R_1$
e : Bisgalvinoxyle	zwei $R = R_4$, evtl. weitere $R = R_1$
f : Trisgalvinoxyle	drei $R = R_4$, evtl. weitere $R = R_1$
g : Tetrakisgalvinoxyle	vier $R = R_4$

Im Gegensatz zu den Oligogalvinolen unterscheiden sich das Mono- und Dianion des Hexa-tert-butylaurins (7a) in ihrem Absorptionsverhalten. Für das Monoanion wird daher im folgenden die Chiffre $7b_M$, für das Dianion die Chiffre $7b_D$ verwendet. Im Formelbild der Verbindungen 7a, $7b_M$, 7c und 7d gilt X = -H, beim Dianion $7b_D$ entspricht X einem Elektronenpaar (negative Ladung) und beim Biradikal 7e (Yangs Biradikal) einem Elektron.

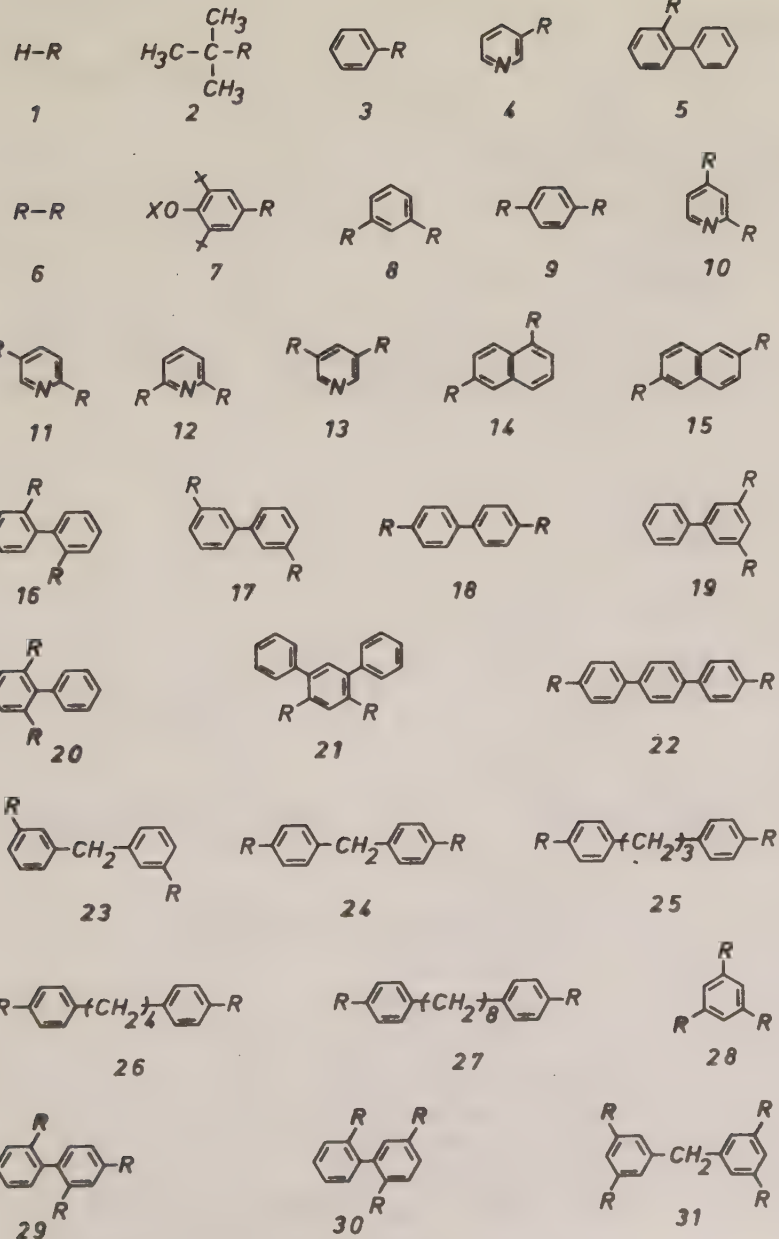

H-R
1
2
3
4
5
R-R
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31

Tabelle 1: Rationale Namen der Galvinole

1a (3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dienyliden)-methan

2a 2-[ ]-2-methylpropan

3a [ ]-benzol

4a 3-[ ]-pyridin

5a 2-[ ]-biphenyl

6a 1,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-1,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dienyliden)-ethan

7a Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dienyliden)-methan

8a 1,3-Bis-[ ]-benzol

9a 1,4-Bis-[ ]-benzol

10a 2,4-Bis-[ ]-pyridin

11a 2,5-Bis-[ ]-pyridin

12a 2,6-Bis-[ ]-pyridin

13a 3,5-Bis-[ ]-pyridin

14a 1,6-Bis-[ ]-naphthalin

15a 2,6-Bis-[ ]-naphthalin

16a 2,2'-Bis-[ ]-biphenyl

17a 3,3'-Bis-[ ]-biphenyl

18a 4,4'-Bis-[ ]-biphenyl

19a 3,5-Bis-[ ]-biphenyl

20a 2,6-Bis-[ ]-biphenyl

21a 4',6'-Bis-[ ]-m-terphenyl

22a 4,4''-Bis-[ ]-p-terphenyl

23a 3,3'-Bis-[ ]-diphenylmethan

24a 4,4'-Bis-[ ]-diphenylmethan

25a 4,4'-Bis-[ ]-α,ω-diphenylpropan

26a 4,4'-Bis-[ ]-α,ω-diphenylbutan

27a 4,4'-Bis-[ ]-α,ω-diphenyloctan

28a 1,3,5-Tris-[ ]-benzol

29a 2,2',4-Tris-[ ]-biphenyl

30a 2,2',5-Tris-[ ]-biphenyl

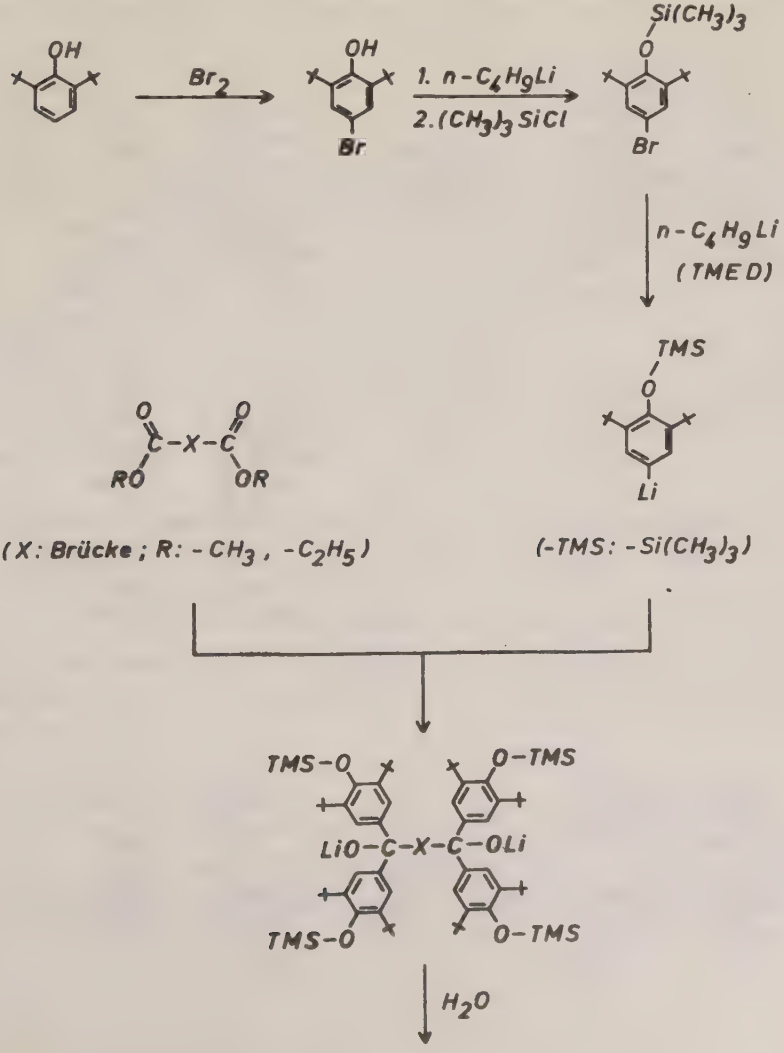
31a 3,3',5,5'-Tetrakis-[ ]-diphenylmethan

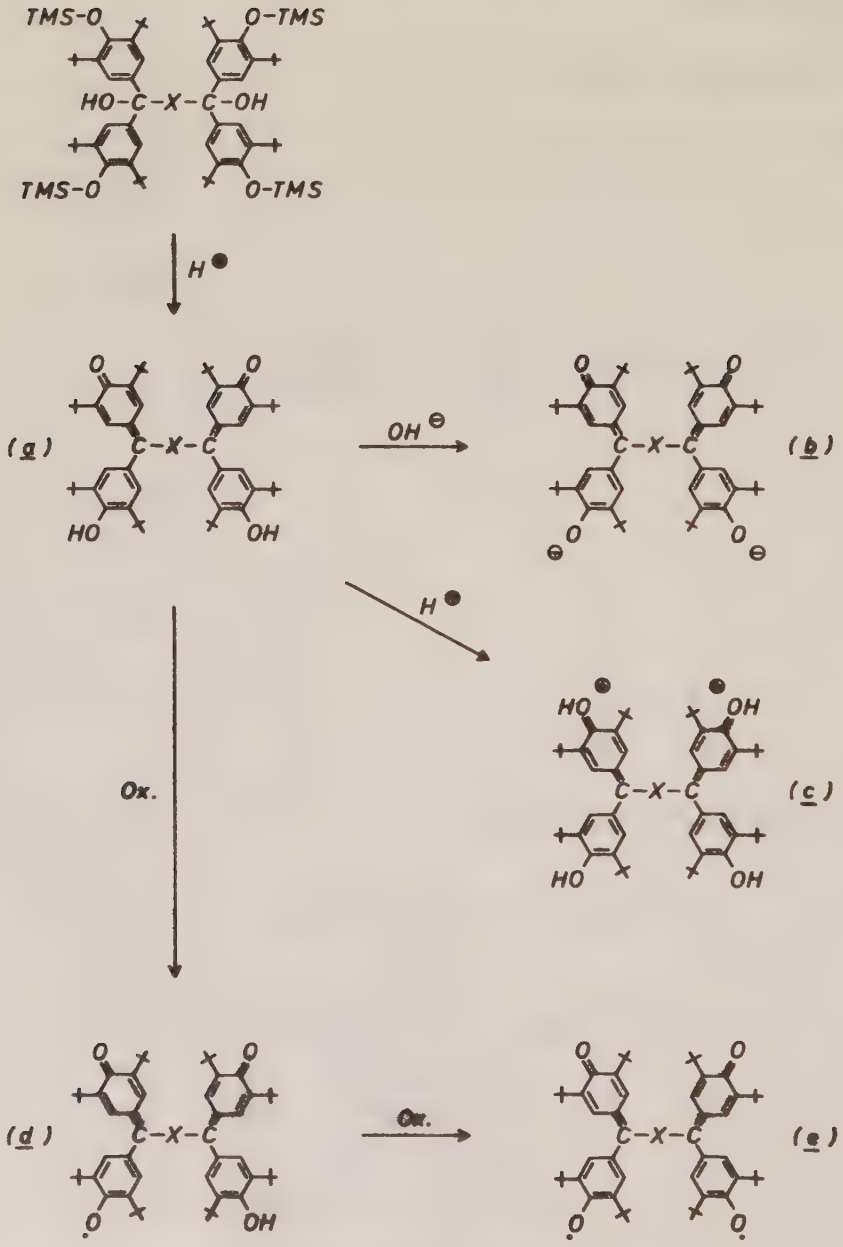
[ ] = [(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dienyliden)-methyl]

4.2. Synthesen

4.2.1. Reaktionsschema

Der hier skizzierte Syntheseweg beschreibt die Darstellung von Bisgalvinolen sowie den Zugang zu deren ionischen und radikalischen Stufen. Er gilt unter Berücksichtigung der veränderten Stöchiometrie auch für Mono-, Tris- oder Tetrakisgalvinole.



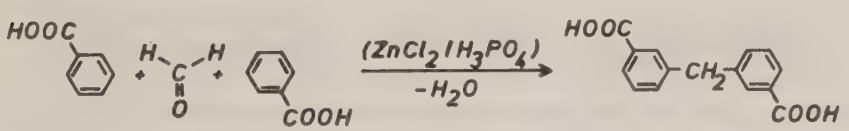

TMS-O
O-TMS
HO-C-X-C-OH
TMS-O
O-TMS
H●
(a)
OH⊖
(b)
H●
(c)
Ox.
(d)
Ox.
(e)

4.2.2. Ausgangsverbindungen

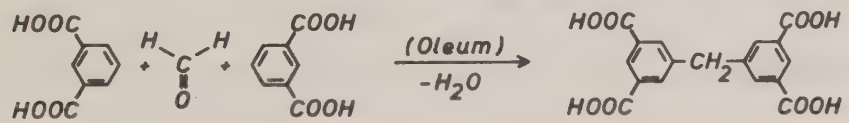
4.2.2.1. Carbonsäuren

Als Vorstufen für später einzusetzende Ester mußten sieben Carbonsäuren synthetisiert werden. Zwei von ihnen waren über eine Kondensationsreaktion zugänglich (Varianten A1 und A2) [55], während die Darstellung der übrigen von der Stufe des jeweiligen α,ω-Diphenylalkans bzw. vom p-Terphenyl ausging (Varianten B und C) [56-58].

Variante A1:

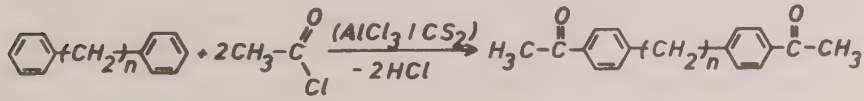


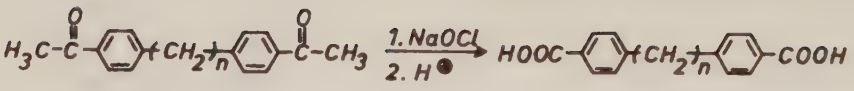
Variante A2:



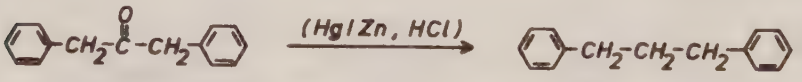
In Gegenwart von Paraformaldehyd kondensieren Benzoe- bzw. Isophthalsäure zu Di- bzw. Tetracarbonsäuren. Die Reaktionstemperatur beträgt etwa 120°C, und die Umsetzungen sind nach 2.5 h (A1) bzw. 6 h (A2) beendet. Damit der durch zwei Carboxylgruppen stark desaktivierte aromatische Ring der Isophthalsäure reagieren kann, muß diese Säure zuvor in 20 %igem Oleum gelöst werden.

Variante B:





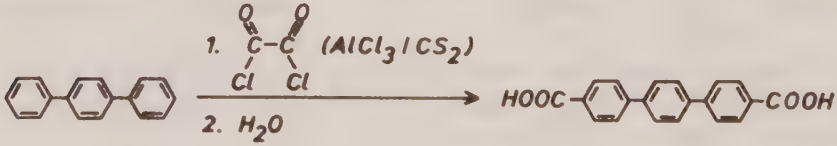
Die Variante B führt zunächst in einer Friedel-Crafts-Acylierung zu Diacetylverbindungen, aus denen sich dann durch eine anschließende Haloform-Reaktion nahezu quantitativ die gewünschten Dicarbonsäuren bilden. Während Diphenylmethan direkt für eine Umsetzung zur Verfügung stand, mußten Diphenylpropan und -butan erst aus Vorstufen hergestellt werden. Man erhält 1,3-Diphenylpropan durch Clemmensen-Reduktion des Dibenzylketons [59]



sowie das 1,4-Diphenylbutan durch eine modifizierte Wurtzsche

Synthese aus 1,4-Dibrombutan [60].

Variante C:



Variante C besteht aus einer einstufigen Friedel-Crafts-Reaktion, nach der neben p-Terphenyl auch 1,8-Diphenyloctan mit Oxalylchlorid umgesetzt wurde. Das Diphenyloctan muß man vorher analog zum Diphenylbutan aus der entsprechenden Dibromverbindung synthetisieren.

4.2.2.2. Ester

Die für die Galvinolsynthesen benötigten Ester wurden, sofern sie nicht käuflich waren oder anderweitig zur Verfügung standen, aus den entsprechenden Carbonsäuren hergestellt. Insgesamt fanden sieben Varianten Verwendung.

Variante A: Durch eine Lösung bzw. Suspension der Carbonsäure in Alkohol wird für 4-8 h HCl-Gas geleitet. Die Aufarbeitung und Reinigung der Ester erfolgt dann nach üblichen Verfahren.

Variante B: Die betreffende Carbonsäure wird in einem großen Überschuß an Alkohol gelöst oder suspendiert und nach Zugabe einiger ml konz. H_2SO_4 über Nacht unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren eines größeren Teils des Alkohols gießt man auf Eiswasser und neutralisiert mit Na_2CO_3-Lösung. Der Ester wird mit Ether extrahiert.

Variante C: Man kocht die Carbonsäure in einem großen Überschuß $SOCl_2$, dem gegebenenfalls etwas Pyridin zugesetzt wird, unter Rückfluß, bis sie sich gelöst hat oder die Gasentwicklung beendet ist. Danach destilliert man das überschüssige Thionylchlorid ab. Das Säurechlorid kann gereinigt oder auch gleich zum Ester umgesetzt werden, indem man es in Alkohol unter Rückfluß kocht.

Variante D: Zu einer Lösung bzw. Suspension der Carbonsäure in CH_3OH/H_2O (10:1) gibt man so viel einer etherischen Diazomethanlösung, bis eine bleibende Gelbfärbung auftritt oder weiterer Zusatz von Diazomethanlösung keine Stickstoffentwicklung mehr bewirkt. Das überschüssige Diazomethan wird mit Eisessig zerstört. Nach Abziehen der Lösungsmittel bleibt der Ester zurück.

Variante E: Die Carbonsäure wird in einer Natriumcarbonatlösung mit überschüssigem Dimethylsulfat geschüttelt. Der Ester scheidet sich dann ab.

Variante F: Eine Lösung bzw. Suspension der Carbonsäure in Cyclohexan versetzt man unter Feuchtigkeitsausschluß mit je 1.1 Mol Trimethylchlorsilan und 1.2 Mol Triethylamin pro Mol Carboxylgruppe. Gegebenenfalls kocht man eine Weile unter Rückfluß und saugt dann vom Unlöslichen ab. Das Filtrat enthält den Silylester und wird sofort weiter umgesetzt.

Variante G: Man schmilzt die Carbonsäure mit einem Mol PCl_5 pro Mol Carboxylgruppe auf dem Wasserbad zusammen und gießt die flüssige Masse nach beendeter HCl-Entwicklung in Alkohol, aus dem sich bei Wasserzugabe der Ester abscheidet.

Große Schwierigkeiten ergaben sich bei dem Versuch, 1,6-Naphthylendicarbonsäure zu verestern. In der Literatur sind in diesem Zusammenhang die Varianten B und E[+] angegeben [61,62]. Beide Verfahren führten zunächst zu einem Substanzgemisch mit zwei Hauptbestandteilen, die sich weder durch Umkristallisieren noch durch Ausschütteln mit Na_2CO_3-Lösung voneinander trennen ließen, so daß die Vermutung, es handele sich bei der einen Komponente um den Monoester, nicht bestätigt werden konnte, zumal auch mehrere Nachveresterungen keine Veränderung erbrachten. Es wurden daraufhin neue Veresterungsversuche nach den Methoden A, C und D unternommen, aber wie dünnschichtchromatographische (DC-) Untersuchungen zeigten, hatten sich auch in diesen Fällen die

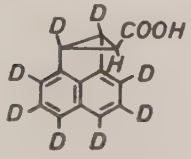
[+] Die Variante E erwies sich als sehr risikoreich, da bei ihr die Carbonsäure in einem Kolben mit Na_2CO_3-Lösung und überschüssigem Dimethylsulfat geschüttelt werden muß. Durch freigesetztes CO_2 entsteht im Reaktionsgefäß ein so hoher Überdruck, daß selbst ein gesicherter Stopfen weggeschleudert werden und Dimethylsulfat herausspritzen kann.

beiden fraglichen Produkte gebildet.

Weil die Möglichkeit bestand, daß unsaubere Ausgangssubstanzen für die beobachteten Effekte verantwortlich waren, wurde die Reinheit der eingesetzten Dicarbonsäure überprüft. Bei den Veresterungen war Material der ICN·K&K Laboratories, Inc., Plainview, New York, sowie der Fa. Ferak, Berlin, verwendet worden, und beide Säuren erwiesen sich im Laufmittel Methanol auf Kieselgel als DC-einheitlich. In der Literatur findet man für 1,6-Naphthylendicarbonsäure den Schmelzpunkt 310°C [62]. Für die ICN-Säure wurde ein Schmelzbereich von 285-303°C ermittelt, derjenige der Ferak-Säure lag zwischen 290 und 318°C; die Carbonsäuren beider Firmen sublimierten zum Teil. Trotz dieser Unterschiede gegenüber den Literaturdaten scheinen die Abweichungen aber nicht so gravierend zu sein, daß man sie als Zeichen einer merklichen Heterogenität der jeweiligen Probe werten müßte.

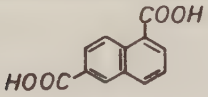
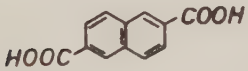
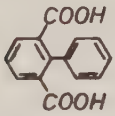
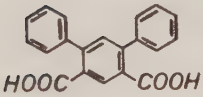
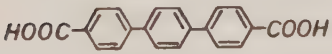
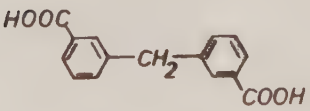
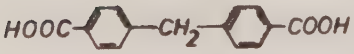
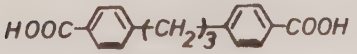
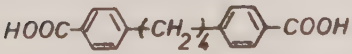
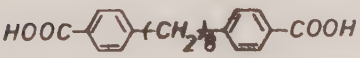
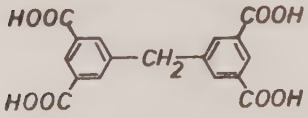
Bei einer Wiederholung der Veresterungsversuche nach Variante B gelang es schließlich, durch vorsichtiges Abkühlen des Reaktionsgemisches eine fraktionierte Kristallisation hervorzurufen. Die erste Fällung wurde abgetrennt und erwies sich als sehr reiner 1,6-Naphthylendicarbonsäuredimethylester. Engte man dann das Filtrat weiter ein, kam es nur noch zur Bildung des bereits bekannten Kristallgemisches. Die Menge an reinem Ester reichte jedoch für eine anschließende Galvinolsynthese aus.

Als besonders schonende Veresterungsmethode war von W.Harrer die Variante F entwickelt worden und hatte sich z.B. bei der Umsetzung des 7-Carboxy-6b,7a-dihydro-7H-cycloprop[a]acenaphthylen-1,2,3,4,5,6,6b,7a-d_8 (II) bewährt [63]. Wendete man diese neue Reaktion auf die 1,6-Naphthylendicarbonsäure an, so ergaben sich keine wesentlichen Vorteile. Da man bei der Variante F den Ester nicht isoliert, sondern sofort weiterbehandelt, wurde der Erfolg der Ver-



II

Tabelle 2: Durchgeführte Veresterungsvarianten

Eingesetzte Carbonsäuren	Veresterungsvarianten
	A, B^{+}, C, D, E, F
	——$^{++}$
	D^{+++}
	C^{+++}
	C
	A
	B
	B
	D
	G
	A

$^{+}$ Die besten Ergebnisse wurden mit Variante B erzielt.

$^{++}$ Der Dimethylester war käuflich.

$^{+++}$ Der Dimethylester wurde von W.Niemeier zur Verfügung gestellt.

esterung erst auf der Stufe des Galvinols überprüft. Ein Dünnschichtchromatogramm zeigte, daß sich 1,6-Naphthylenbisgalvinol (14a) neben mehreren anderen, zum Teil auch galvinolartigen, Produkten gebildet hatte. Eine Abtrennung der gewünschten Verbindung mit Hilfe der Säulenchromatographie erschien möglich, aber es wurde darauf verzichtet, da bereits ausreichende Mengen an 1,6-Naphthylenbisgalvinol (14a) zur Verfügung standen.

Die Synthese der übrigen Ester erwies sich als unproblematisch. Lediglich bei der Reinigung dieser Vorstufen traten gelegentlich Schwierigkeiten auf. So konnte z.B. der 3,3',5,5'-Diphenylmethantetracarbonsäuretetramethylester erst durch längeres Kochen mit Al_2O_3 in Benzol von seinen Verunreinigungen befreit werden. Der Diethylester der 4,4'-α,ω-Diphenyloctandicarbonsäure ließ sich im Gegensatz zu Angaben der Literatur [57] nicht in kristalliner Form gewinnen und wurde daher in der folgenden Reaktionsstufe als Öl eingesetzt. Einen Überblick über die im Zusammenhang mit den jeweiligen Estersynthesen angewendeten Varianten gibt Tabelle 2.

4.2.2.3. (2,6-Di-tert-butyl-4-lithiumphenoxy)-trimethylsilan

Zur Darstellung wurde 2,6-Di-tert-butylphenol in CCl_4 mit Br_2 p-ständig bromiert [64]. Durch Reaktion mit n-Butyllithium (n-Hexan) in Tetrahydrofuran entstand dann das Lithiumphenolat, welches mit Trimethylchlorsilan in das (4-Brom-2,6-di-tert-butylphenoxy)-trimethylsilan überführt werden konnte [9,10]. Dieses Verfahren stellt eine wesentliche Verbesserung der bis dahin üblichen Silylierungsmethoden [65,66] dar, denn bei gleich hoher Ausbeute (ca. 90%) geht die mehrstündige Reaktionsdauer auf 60 Minuten zurück.

(4-Brom-2,6-di-tert-butylphenoxy)-trimethylsilan ließ sich weder mit Magnesium noch mit Lithium metallieren. Auch die Umsetzung mit n-Butyllithium führte zu keinem Ergebnis; sie verlief erst dann erfolgreich, wenn man zur Aktivierung die Hilfsbase 1,2-Bis-(dimethylamino)-ethan (N,N,N',N'-Tetramethylethylendi-

amin = TMED) einsetzte [9,10]. Die besten Ergebnisse konnten bei einer Arbeitstemperatur von ca. 0°C erzielt werden. Dabei wurden n-Butyllithium (in n-Hexan) und die frisch destillierte, über dri-Na getrocknete Hilfsbase zu einer Lösung des Bromaromaten in abs. Ether gegeben. Die so erreichte Verdünnung der gebildeten metallorganischen Komponente hielt störende Überkreuzreaktionen in Grenzen. (2,6-Di-tert-butyl-4-lithiumphenoxy)-trimethylsilan bildete sich unter diesen Bedingungen zu etwa 60%, wie spektroskopische Untersuchungen an Reaktionsfolgeprodukten zeigten [10].

Einen gleichartigen Effekt erhält man, wenn n-Butyllithium und die Hilfsbase direkt auf festen Bromaromaten gegeben werden. Bei Temperaturen um 0°C erstarrt das Reaktionsgemisch nach erfolgter Umsetzung, und Kreuzreaktionen werden auf diese Weise zurückgedrängt. In beiden Fällen muß man dann jedoch unverzüglich den gewünschten Ester zusetzen, damit die Ausbeute bei der anschließenden Galvinolsynthese nicht merklich zurückgeht.

4.2.3. Galvinole

Um bei den Galvinolsynthesen die bestmöglichen Ergebnisse zu erzielen, ist es notwendig, einen genauen Zeitplan einzuhalten. Wartet man nach der Bildung des (2,6-Di-tert-butyl-4-lithiumphenoxy)-trimethylsilans mit dem Hinzufügen des jeweiligen Esters länger als 45 Sekunden, sinken die Ausbeuten beträchtlich, und es entstehen große Mengen an Nebenprodukten [10]. Es wurde daher stets so verfahren, daß man eine dreiviertel Minute, nachdem alle für die Erzeugung der metallorganischen Ausgangsverbindung notwendigen Komponenten zusammengegeben worden waren, deren eisgekühlter Lösung in einem Zug den in absolutem Ether oder Tetrahydrofuran gelösten bzw. suspendierten Ester zusetzte. Wegen der nur 60 %igen Bildung des Lithiumaromaten wurden die Reaktionen mit einem entsprechenden Unterschuß an Ester durchgeführt.

Das bei der Umsetzung entstandene Lithiumalkoholat (Vgl. Kap.

4.2.1.!) ließ sich durch Ausschütteln mit Eiswasser schonend hydrolysieren und in die silylierte Vorstufe des betreffenden Galvinols überführen. Beim Einengen der organischen Phase am Rotationsverdampfer blieben gelb- bis rotbraune Öle zurück, die nach Zugabe von wenig kaltem Methanol auskristallisierten. Die silylgeschützten Carbinole wurden dann abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen. Weitere Reinigungsoperationen fanden auf dieser Stufe in der Regel nicht statt. Lediglich bei der Vorverbindung des Tetrakisgalvinols 31a erfolgte eine Umkristallisation aus Benzol/Methanol. Bei einigen Synthesen bestanden die abgesaugten Niederschläge nicht aus den gewünschten Carbinolen, sondern aus Nebenprodukten oder unumgesetztem bzw. neu gebildetem [10] 4-Brom-2,6-di-tert-butylphenol. Die jeweiligen Filtrate wurden dann nochmals eingeengt, und die Galvinolvorstufen konnten aus einer zweiten Fällung gewonnen werden. Um das silylgeschützte Carbinol des vom Diphenyloctan abgeleiteten Bisgalvinols 27a zu erhalten, war sogar eine dritte Nachfällung erforderlich.

Gab man zu einer Suspension der Carbinole in Methanol wenig konz. HCl, bildeten sich die orangefarbenen Galvinole. Sie wurden, gegebenenfalls nach Zusatz von H_2O, abgesaugt und erst mit Wasser, anschließend mit kaltem Methanol gewaschen. Aufgrund der intensiven Farbe der Galvinole bot sich als bequeme Reinigungsmethode die Säulenchromatographie an. Geeignete Laufmittel waren hierfür Benzol oder Toluol auf Kieselgel. Im Fall des Tetrakisgalvinols 31a erwies sich ein Gemisch aus Benzol und Chloroform (1:1) als vorteilhafter, da sonst die Laufzeit zu lang ausfiel.

Die nach der Säulenchromatographie isolierten Galvinole lagen in der Regel als Benzol- bzw. Toluoladdukte vor und zeigten in dieser Form eine erheblich geringere Stabilität als die vom Laufmittel befreiten Galvinole. So zersetzte sich ein entsprechendes Addukt des Galvinols 23a beim schnellen Aufheizen bereits bei 110°C, während das laufmittelfreie Galvinol erst bei 203-4°C schmilzt. Nach Arbeiten in Benzol oder Toluol wurden

die Galvinole daher stets vorsichtig im Vakuum ausgeheizt, um sie von Lösungsmittelresten zu befreien. An aus Methanol zurückgewonnenen Galvinolen konnte eine Adduktbildung nicht festgestellt werden. Die Reinheitsprüfung der Galvinole erfolgte durch Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Benzol) und Elementaranalyse. Daran schlossen sich zur Struktursicherung die in den folgenden Kapiteln beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen an.

Waren die benötigten Ester in Ether oder THF löslich, fielen die Ausbeuten bei den Galvinolsynthesen meist sehr befriedigend aus und lagen in der Regel über 70%, bezogen auf den Ester (Vgl. Kap. 5.2.!). Beim 2,6-Biphenylylenbisgalvinol (20a) ist die geringe Ausbeute von 41% möglicherweise auf die starke sterische Hinderung in dem betreffenden Galvinol zurückzuführen. Aber da es in einer früheren Arbeit [67] nicht gelang, die Dimethylester der 2,6-Biphenylylendicarbonsäure und der 4',6'-m-Terphenylylendicarbonsäure mit 4-Brombiphenyl und Butyllithium zu den Carbinolvorstufen von Analogen des Schlenkschen Kohlenwasserstoffs umzusetzen, ist die erfolgreiche Reaktion zum Galvinol 20a schon an sich bemerkenswert und die Bildung der Verbindung 21a mit einer Ausbeute von 83% besonders erstaunlich. Weniger gute Ergebnisse wurden auch erzielt, wenn man bei der Galvinolsynthese keine Lösung der erforderlichen Ester einsetzen konnte, sondern eine Suspension verwenden mußte, wie die Beispiele des 2,6-Naphthylenbisgalvinols (15a) mit 35% und des Tetrakisgalvinols 31a mit 32% Ausbeute zeigen. In diesen Fällen wäre möglicherweise durch die Wahl anderer Lösungsmittel (evtl. Benzol oder Cyclohexan) noch eine Verbesserung der Ausbeute zu erzielen.

4.3. Spektroskopische Untersuchungen

4.3.1. IR-Spektren

Da die Galvinole in ihren wesentlichen Strukturmerkmalen übereinstimmen, ähneln sich ihre IR-Spektren sehr, und in der vorliegenden Arbeit wurden deshalb auch keine derartigen Untersuchungen angestellt. Der Vollständigkeit halber sollen jedoch einige frühere Ergebnisse [13] kurz zusammengefaßt werden.

In einem Galvinolspektrum findet man drei charakteristische Absorptionsbanden, die durch O-H-Valenzschwingungen sterisch ge-

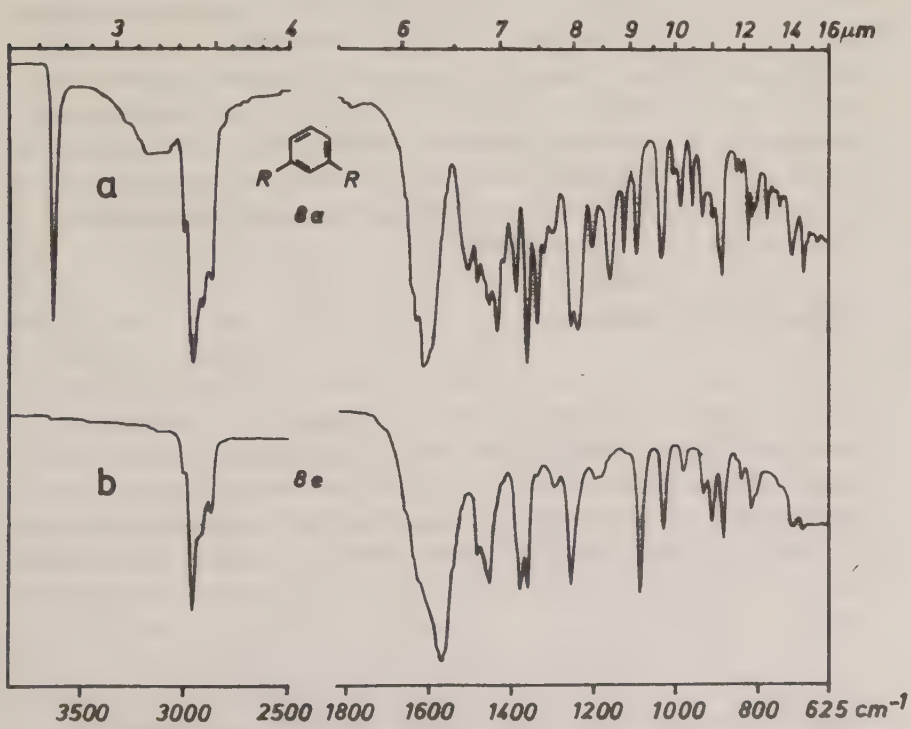


Abb. 11 (Lit. [13]): a) IR-Spektrum des m-Phenylenbisgalvinols (8a), b) IR-Spektrum des Bisgalvinoxyls 8e; linke Seite: Teilspektrum in CCl_4, rechte Seite: Teilspektrum in KBr

hinderter Hydroxylgruppen, C-H-Valenzschwingungen in den tert-Butylgruppen sowie die C=O- und C=C-Valenzschwingungen der chinoiden Ringe hervorgerufen werden. Sie liegen in den Bereichen 3630-3620 cm^{-1}, 3000-2860 cm^{-1} und 1660-1585 cm^{-1}. Überführt man ein Galvinol vollständig in seine höchste oxidierte Stufe, lassen sich im IR-Spektrum des Galvinoxyls deutliche Veränderungen beobachten. Die Absorptionsbande der phenolischen Hydroxylgruppe verschwindet, und anstelle der den chinoiden Ringen zugeordneten Banden tritt bei 1580-1560 cm^{-1} eine für Phenoxyle charakteristische Absorption auf, die wahrscheinlich durch eine C-O-Valenzschwingung verursacht wird [68]. Die Erhöhung der Molekülsymmetrie beim Übergang vom Galvinol zum Galvinoxyl führt außerdem zu einer drastischen Verminderung der Bandenzahl im Fingerprintbereich des betreffenden Galvinoxyl-IR-Spektrums. Abb. 11 stellt die beiden Spektren des m-Phenylenbisgalvinols (8a) und seines Bisgalvinoxyls 8e einander gegenüber. Da dem Absorptionsbereich der phenolischen Hydroxylgruppe eine nicht restlos vermeidbare Bande aus noch feuchtem KBr überlagert ist, wurde der Spektrenteil bei den hohen Wellenzahlen in CCl_4 aufgenommen.

4.3.2. Elektronenspektren

Als Verwandte des Benzaurins bzw. des Aurins zeigen die Galvinole prototrope Gleichgewichte in Abhängigkeit von der H^+-Ionenkonzentration der Lösung. Da alle neutralen und ionischen Stufen farbig sind, bieten sich elektronenspektroskopische Untersuchungen im Visible-Bereich an. Der Habitus der beobachteten Spektren hängt von der Lage der Prototropiegleichgewichte zwischen den neutralen Galvinolen und ihren An- bzw. Kationen ab.

Für die Aufnahme qualitativer Elektronenspektren ist die Löslichkeit der neutralen Galvinole in den üblichen organischen Lösungsmitteln ausreichend. Will man jedoch prototrope Gleichgewichte in basischem und/oder saurem Medium untersuchen, muß man auf Methanol bzw. Methanol/Aceton-Mischungen zurückgreifen,

da die gebildeten Ionen in unpolaren Lösungsmitteln meistens als Salze ausfallen. Die Verwendung reinen Acetons empfiehlt sich in saurem Medium nicht, weil Aceton unter Protoneneinwirkung farbige Polymerisate bildet.

Zur Erzeugung der Kationen wurde HCl-Gas in die methanolischen Lösungen der Galvinole eingeleitet. Dieses Verfahren war nicht unproblematisch, da oft so viel HCl eingeleitet werden mußte, daß sich bereits eine Vergrößerung des Meßvolumens bemerkbar machte. Die damit verbundene Konzentrationserniedrigung kann natürlich in einigen Fällen zu kleine Extinktionskoeffizienten vorgetäuscht haben. Als Alternative wurde versucht, die Galvinole in konz. H_2SO_4 zu lösen, aber diese Bedingungen erwiesen sich als zu drastisch, denn die beobachteten Spektren veränderten sich laufend, offenbar unter Bildung von Zersetzungsprodukten. Aber auch die Lösungen der mit HCl-Gas erzeugten Kationen waren nicht sonderlich stabil. Oft machten sich schon innerhalb weniger Minuten deutliche Veränderungen der Intensität oder Lage von Absorptionsbanden bemerkbar. In vielen Fällen, besonders bei den stickstoffhaltigen Galvinolen, gelang es gar nicht erst, die gewünschten Kationenspektren aufzunehmen, so daß derartige Untersuchungen nur an wenigen Systemen durchgeführt werden konnten.

Zur Darstellung der anionischen Galvinolstufen diente die Base Benzyltrimethylammoniumhydroxid in 40 %iger methanolischer Lösung. Arbeitet man nur im basischen und neutralen Medium, läßt sich mit gleichem Erfolg eine methanolische Lösung von NaOH oder KOH einsetzen. Will man aber anschließend unter sauren Bedingungen weitermessen, empfiehlt sich die vorherige Verwendung von NaOH bzw. KOH nicht, da sonst beim Einleiten von HCl-Gas NaCl oder KCl ausfallen. Die jeweiligen Anionen ließen sich mit Hilfe von Essigsäure wieder in die neutralen Galvinole überführen. Lösungen der Anionen zeigten eine erheblich größere Stabilität als diejenigen der korrespondierenden Kationen. So verringerte sich bei ihnen die Intensität der Absorptionsbanden in der Regel monatlich um nicht mehr als 5%.

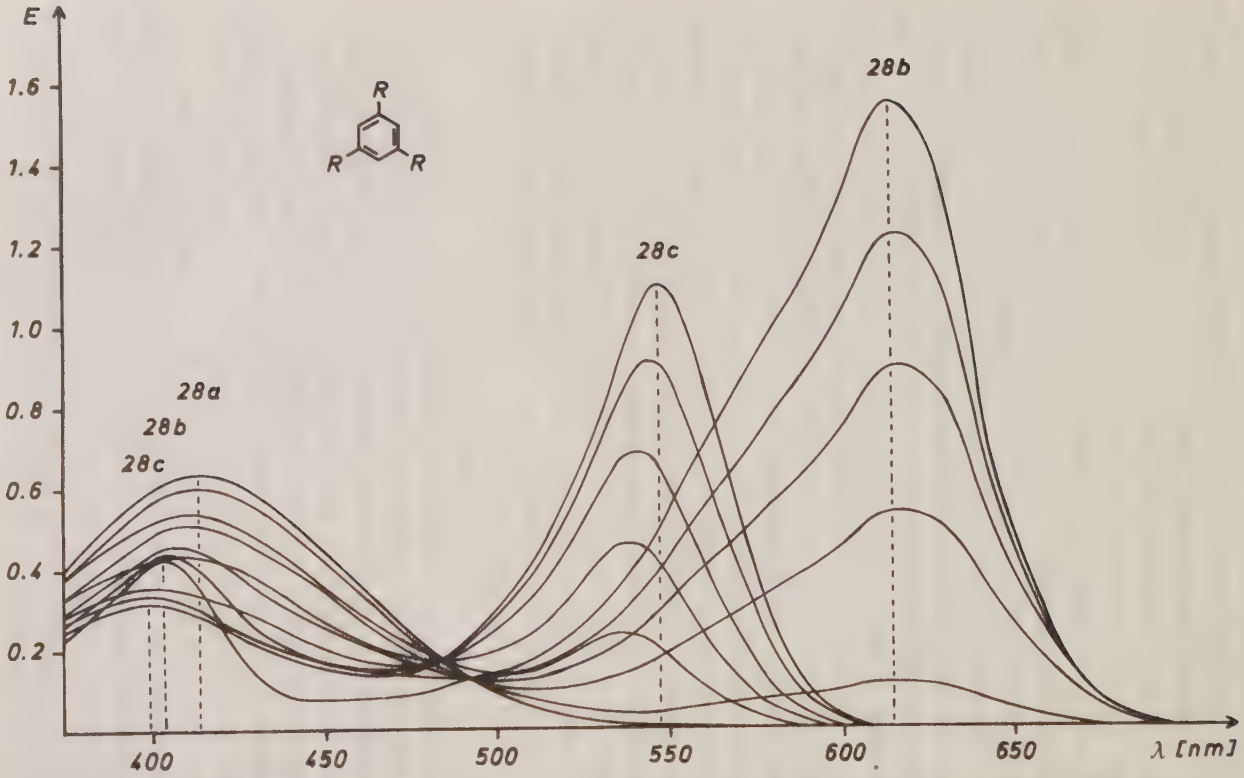


Abb. 12: Prototropiediagramm des Trisgalvinols 28a, seiner Anionen 28b und Kationen 28c in Methanol. Als Base diente Benzyltrimethylammoniumhydroxid in 40 %iger methanolischer Lösung; die Kationen erhielt man durch Einleiten von HCl-Gas in die Galvinollösung.

Untersucht man die Elektronenspektren von ionischen Abkömmlingen der Oligogalvinole, stellt man schon bei einer qualitativen Betrachtung fest, daß sich die jeweiligen chromophoren Gruppen eines Moleküls als isoliert und unabhängig voneinander erweisen. Bei Veränderungen der H^+-Ionenkonzentration findet ein kontinuierlicher Übergang von der Neutralverbindung zu den höchsten ionischen Stufen statt und umgekehrt. Die dabei durchlaufenen Zwischenstufen einer Spezies unterscheiden sich nur durch ihre molare Extinktion, nicht aber durch die Lage der Absorptionsmaxima. Abb. 12 verdeutlicht dies am Beispiel des Trisgalvinols 28a und seiner ionischen Stufen 28b sowie 28c. Da den verschiedenen Stufen innerhalb der Anionen einerseits und der Kationen andererseits keine individuellen Absorptionsbanden entsprechen, existieren im gezeigten Prototropiediagramm nur zwei isosbestische Punkte für die Gleichgewichte zwischen Anionen und Neutralverbindung bzw. Neutralverbindung und Kationen.

Andere Verhältnisse findet man beim Hexa-tert-butylaurin (7a). Mono- und Dianion dieser Verbindung, die allerdings kein Oligogalvinol darstellt, liefern unterschiedliche Elektronenspektren. Dementsprechend fällt das Prototropiediagramm des HTA aus [9]; es ist komplizierter als bei den Oligogalvinolen und enthält vier isosbestische Punkte. Während alle anionischen Stufen einer bestimmten Oligogalvinolspezies unter der Chiffre b zusammengefaßt sind, wurden für das Mono- und Dianion des HTA die Kennzeichnungen $7b_M$ und $7b_D$ gewählt, um auf diese Weise ihrem individuellen Charakter Rechnug zu tragen.

In der Tabelle 3 findet man die Absorptionsmaxima und molaren Extinktionen von 31 Galvinolen und ihren höchsten anionischen Stufen. Für diese quantitativen Messungen waren in Methanol Galvinollösungen einer Konzentration zwischen 10^{-5} und 10^{-6} Mol/l erforderlich. Im allgemeinen löste man zu diesem Zweck eine entsprechende Menge des betreffenden Galvinols in einem Volumen bis zu 1000 ml, wobei Einwaagen unter 3 mg vermieden wurden. Nach dem Vermessen der Neutralverbindung erzeugte man dann die gewünschten Anionen durch vorsichtige Zugabe von Benzyltrime-

Tabelle 3: Absorptionsmaxima λ_{max} und molare Extinktionen ε der Galvinole und ihrer höchsten anionischen Stufen in Methanol

Verbindung	Absorptionsmaxima λ_{max} [nm]	molare Extinktion^{+} $\varepsilon \cdot 10^{-4}$ [cm^2/mMol]
1a	399	3.32
1b	577	15.38
2a	320	2.28
2b	560	2.01
3a	412	2.70
3b	385 601^{+}	7.41
4a	412	2.52
4b	385 612^{+}	6.77
5a	416	2.61
5b	385 606	7.60
6a	392^{+} 490	3.10
6b	445^{+} 507 613	4.83
7a	448	2.86
$7b_M$	413 596^{+}	6.22
$7b_D$	569	9.63
8a	412	5.01
8b	399 607^{+}	13.20
9a	419	4.45
9b	423 611^{+}	9.84
10a	406	4.27
10b	$^{++}$ 630^{+}	8.86
11a	417	4.13
11b	424 625^{+}	7.99
12a	405	4.28
12b	$^{++}$ 612^{+}	11.17
13a	410	4.64
13b	399 621^{+}	11.48
14a	415	4.29
14b	401 609^{+}	9.96
15a	427	5.02
15b	431 610^{+}	9.85
16a	400	4.26
16b	377 592^{+}	6.96
17a	414	5.09
17b	389 601^{+}	12.75
18a	425	5.35
18b	419 607^{+}	10.65
19a	412	4.75
19b	399 610^{+}	12.15
20a	412	5.01
20b	401 614^{+}	9.88
21a	422	4.80
21b	403 617^{+}	10.75
22a	424	6.09
22b	413 607^{+}	11.65
23a	414	5.17
23b	388 599^{+}	13.46
24a	417	5.29
24b	393 600^{+}	13.55
25a	421	5.50
25b	393 597^{+}	13.59

Verbindung	Absorptionsmaxima λ_{max} [nm]	molare Extinktion^{+} $\varepsilon \cdot 10^{-4}$ [cm^2/mMol]	Verbindung	Absorptionsmaxima λ_{max} [nm]	molare Extinktion^{+} $\varepsilon \cdot 10^{-4}$ [cm^2/mMol]
26a	420	5.56	29a	393	6.57
26b	391 596^{+}	14.17	29b	384 588^{+}	11.43
27a	419	5.42	30a	404	6.20
27b	389 598^{+}	14.08	30b	423 618^{+}	11.56
28a	413	7.05	31a	410	8.71
28b	404 612^{+}	18.56	31b	397 602^{+}	23.16

$^{+}$ Intensivste Bande, $^{++}$ breite Absorptionsbande

thylammoniumhydroxid in 40 %iger methanolischer Lösung. Erhöhte ein Basenzusatz die Intensitäten der beobachteten Absorptionsbanden nicht weiter, wurde angenommen, daß die höchste anionische Stufe des eingesetzten Galvinols vorlag.

In mehreren Fällen mußte darauf verzichtet werden, eine hinreichend konzentrierte Ausgangslösung der Neutralverbindung herzustellen. Neben dem größten Galvinol 31a zeigen vor allem diejenigen Verbindungen, in denen zwei Galvinolgruppen p-ständig über eine aromatische Brücke miteinander verknüpft sind (9a, 11a, 15a, 18a, 22a und 30a), ein besonders schlechtes Lösungsverhalten. Blieb nach mehrtägigem Schütteln der vorgegebenen Mindestmenge von 3 mg Substanz in 1000 ml Methanol immer noch ein Bodenkörper übrig, wurde in einem neuen Ansatz unter Zugabe von Base eine Lösung der höchsten anionischen Galvinolstufe hergestellt und vermessen. Dies gelang in der Regel ohne Schwierigkeiten, da sich die Anionen der Galvinole in Methanol besser lösen als die Galvinole selbst. Mit Hilfe von Essigsäure ließen sich die Anionen dann bequem in die Neutralverbindungen überführen, die unter diesen Bedingungen nicht mehr ausfielen, sondern in Lösung blieben. Wie Untersuchungen an Systemen gut löslicher Galvinole zeigten, liefern direkt und auf dem Umweg über Anionen erzeugte Galvinole identische Meßergebnisse. Bei

den in Tabelle 3 zusammengestellten molaren Extinktionen ε handelt es sich um Mittelwerte mehrerer Messungen mit einer Streuung von ± 8%. Die Absorptionsmaxima λ_{max} konnten durch Vergleich mit einem Holmium-Eichspektrum auf ± 1 nm festgelegt werden.

Die auf den ersten Blick verwirrende Vielzahl von λ_{max}-Werten in Tabelle 3 erlaubt bei näherer Betrachtung, einige strukturell ähnliche Verbindungen zu Gruppen zusammenzufassen. Läßt man die im Hinblick auf ihre Elektronenspektren untypischen Galvinole 1a, 2a, 6a und 7a unberücksichtigt, liegen die Absorptionsmaxima der übrigen Galvinole zwischen 393 und 427 nm. Nur einen sehr kleinen Teil dieses Bereiches (410-413 nm) beanspruchen die meisten derjenigen Verbindungen, in denen zwei Galvinolgruppen m-ständig über eine aromatische Brücke miteinander verknüpft sind (8a, 13a, 19a, 20a, 28a und 31a). Bei kürzeren Wellenlängen absorbieren die beiden Pyridinderivate 10a und 12a sowie das Trisgalvinol 29a, welches in seinem Verhalten eher der Verbindung 16a ähnelt. Warum das m-Terphenylylenbisgalvinol 21a mit 422 nm besonders weit aus der Reihe der m-Verbindungen herausfällt, ist nicht klar.

In den Galvinolen 9a, 11a, 15a, 18a und 22a sind die aromatischen Brücken p-ständig disubstituiert. Diese Verbindungen zeigen λ_{max}-Werte von 417-427 nm und absorbieren also bei deutlich größeren Wellenlängen als die vorher erwähnten Galvinole mit m-Struktur. Das Trisgalvinol 30a absorbiert zwar trotz einer dem p-Phenylenbisgalvinol (9a) entsprechenden Teilstruktur nur bei 404 nm, aber sein Absorptionsmaximum liegt damit noch um 11 nm höher als das des isomeren 29a, dem diese Teilstruktur fehlt. Eine relativ geschlossene Gruppe bilden auch die Diphenylderivate 23a-27a mit λ_{max}-Werten zwischen 414 und 421 nm.

Bei den Anionen der Galvinole wiederholen sich im Prinzip die schon bei den Neutralverbindungen beobachteten Effekte. Die erwähnten Unterschiede zwischen Galvinolen mit p- und m-ständigen Chromophoren machen sich allerdings nur in den Absorptionsmaxi-

ma der y-Banden bemerkbar, während die intensitätsstärkeren und längerwelligen x-Banden keine derartige Tendenz erkennen lassen. Auffällig ist noch, daß die x-Banden stickstoffhaltiger Galvinolanionen bei besonders hohen Wellenlängen liegen.

Handelt es sich bei einem bestimmten Chromophor um eine isolierte und unabhängige Gruppe, sollte sich die Existenz mehrerer derartiger Chromophore im Idealfall durch ein additives Anwachsen der molaren Extinktion ε bemerkbar machen. Die Unabhängigkeit der einzelnen Chromophore in Galvinolsystemen läßt sich besonders gut anhand von Abb. 13 demonstrieren, die den Zusammenhang zwischen der molaren Extinktion und der Anzahl chromophorer Gruppen in der neutralen sowie höchsten anionischen, kationischen und radikalischen Stufe je eines Mono-, Bis-, Tris- und Tetrakisgalvinols ähnlicher Struktur wiedergibt. In allen vier Fällen ist die erwartete lineare Abhängigkeit recht gut erfüllt.

Wie ein Blick auf Tabelle 3 erkennen läßt, sind die Verhältnisse nicht immer so günstig. Setzt man den Mittelwert aus den nahe beieinander liegenden molaren Extinktionen der drei Monogalvinoxyle 3a-5a gleich x, schwanken die Extinktionen der Bisgalvinoxyle 8a-27a zwischen dem 1.6-2.3fachen dieses Wertes. Das in Abb. 13 angeführte m-Phenylenbisgalvinol (8a) nimmt in dieser Reihe mit 1.9x einen Mittelplatz ein. Für die Trisgalvinole 28a-30a liegt der niedrigste Extinktionswert bei 2.4x (30a), der höchste bei 2.7x (28a). Während man aber die neutralen Bis- und Trisgalvinole bezüglich ihrer molaren Extinktionen noch als relativ geschlossene Gruppen betrachten kann, gilt das für die entsprechenden Anionen nicht mehr. Bei ihnen findet man zum Teil so niedrige ε-Werte, daß Zweifel aufkommen müssen, ob tatsächlich an der höchsten ionischen Stufe spektroskopiert wurde. Ein besonders krasses Beispiel dafür liefern die Anionen 16b, 29b und 30b, denen das Strukturelement des 2,2'-disubstituierten Biphenyls gemeinsam ist. So zeigt die Verbindung 16b eine geringere Extinktion als das monosubstituierte Biphenyl 5b, und die ε-Werte der beiden Trisgalvinolanionen 29b sowie 30b liegen

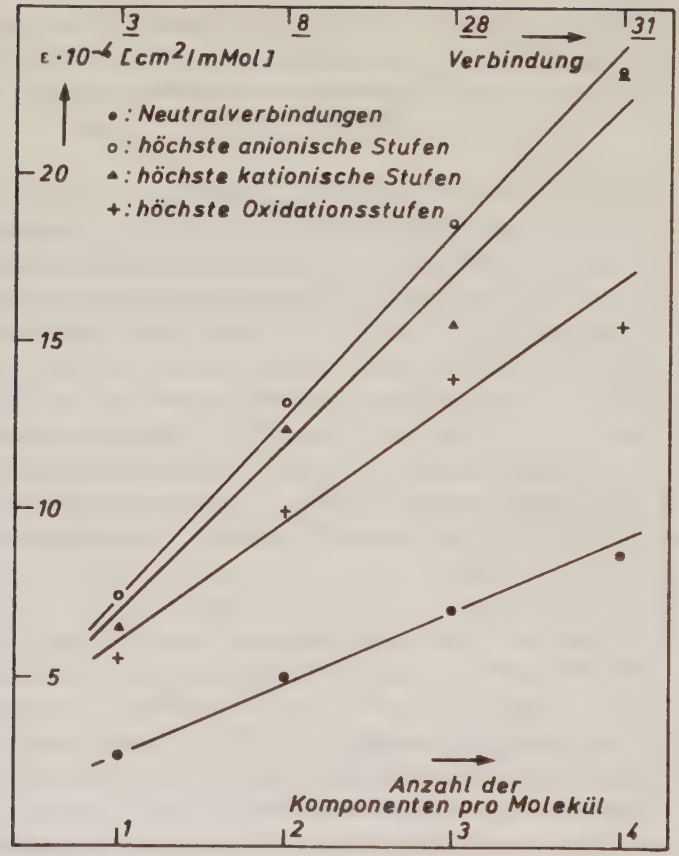


Abb. 13: Abhängigkeit der molaren Extinktion der intensivsten Absorptionsbande von der Anzahl chromophorer Gruppen in je vier Galvinolen, Galvinolanionen, Galvinolkationen und Galvinoxylen+

etwa in der Mitte des bei Bisgalvinolanionen beobachteten Intervalls. Sehr befriedigende Ergebnisse erhält man dagegen neben der Verbindungen 8b, 17b, 19b und 28b bei den Anionen der fünf Diphenylalkanderivate 23b-27b, die damit beweisen, daß man

+ Die Extinktionen der Galvinoxyle wurden von B.Kirste in Benzol bestimmt [32].

bei ihnen zu Recht von unabhängigen Chromophoren sprechen kann.

Wie schon in Abb. 13 deutlich wurde, stellt auch der Galvinoxylrest einen Chromophor dar, und die radikalischen Stufen der Galvinole lassen sich daher ebenfalls mit Hilfe der Elektronenspektroskopie untersuchen. Interessanterweise tritt bei Galvinoxylen im Gegensatz zu Galvinolen und deren ionischen Abkömmlingen neben den Banden im sichtbaren Bereich eine längerwellige Absorption im nahen IR auf, die meistens bei etwa 980 nm liegt [32]. Da Galvinoxyle im Unterschied zu vergleichbaren diamagnetischen Spezies (mindestens) ein halbbesetztes Molekülorbital besitzen, wurde die Absorption im IR einem Übergang aus dem höchsten voll besetzten MO in das halbbesetzte zugeschrieben; antibindende Orbitale wären demnach an diesem Übergang nicht beteiligt [32].

4.3.3. Massenspektren

Das wesentliche Strukturmerkmal der Galvinole sind die sterisch gehinderten Phenolgruppen und ihre chinoiden Analoga, deren tert-Butylsubstituenten charakteristische Fragmentierungen bewirken. Außerdem findet man bei den Galvinolen eine beachtliche Stabilität der doppelt positiv geladenen Ionen. Die entsprechenden Signale treten in der Spektrenmitte meist deutlich hervor, so daß die Zuordnung des M^{++}-Peaks keine Schwierigkeiten bereitet. Dies ist für solche Fälle von Bedeutung, in denen der m/e-Wert des Molekülions und damit das Molekulargewicht nicht genau bestimmt werden kann, also vor allem im Massenbereich oberhalb von 1000. Dort ist wegen des Fehlens geeigneter Eichsubstanzen eine Korrelation zwischen der Signallage und der Massenskala nicht mehr möglich. Die Bildungstendenz mehrfach positiv geladener Ionen sollte mit zunehmender Ausdehnung des π-Elektronensystems und mit wachsender Zahl nichtbindender Elektronenpaare steigen [69]. Daher ist es nicht verwunderlich, daß bei den Tris- und Tetrakisgalvinolen auch Signale dreifach positiv geladener Ionen gefunden werden. Allerdings ist die Intensität dieser Peaks nicht sehr groß.

4.3.3.1. Untersuchungen an einfach positiv geladenen Ionen

Die natürliche Häufigkeit des schweren Kohlenstoffisotops ^{13}C reicht mit 1.1% aus, um in den Massenspektren der Galvinole neben dem Molpeak gut meßbare $(M^+{+}1)$-, ja sogar $(M^+{+}2)$-Signale zu geben. Die Wahrscheinlichkeit P, in einem Molekül mit n C-Atomen m ^{13}C-Kerne zu finden, ist

$$P(^{13}C_m) = \binom{n}{m} p^m (1-p)^{n-m} \qquad (35)$$

mit p = 0.011, dem Anteil des schweren C-Isotops am Gesamtkohlenstoff. Daraus ergeben sich folgende Wahrscheinlichkeiten, in einer Verbindung nur ^{12}C oder ein bzw. zwei ^{13}C anzutreffen:

$$P(^{13}C_0) = P(^{12}C) = 0.989^n \qquad (35a)$$

$$P(^{13}C_1) = n \cdot 0.011 \cdot 0.989^{n-1} \qquad (35b)$$

$$P(^{13}C_2) = \frac{n(n-1)}{2}\, 0.011^2 \cdot 0.989^{n-2} \qquad (35c)$$

Durch Quotientenbildung und Multiplikation mit 100 erhält man dann die relativen Intensitäten des $(M^+{+}1)$- bzw. $(M^+{+}2)$-Isotopenpeaks, gemessen in % der Intensität I_{M^+} des Molpeaks:

$$\frac{P(^{13}C_1)}{P(^{12}C)}\, 100 = \frac{n \cdot 0.011}{0.989}\, 100 = \frac{I_{M^+{+}1}}{I_{M^+}}\, 100 \qquad (36)$$

$$\frac{P(^{13}C_2)}{P(^{12}C)}\, 100 = \frac{0.011^2 n^2 - 0.011^2 n}{2 \cdot 0.989^2}\, 100 = \frac{I_{M^+{+}2}}{I_{M^+}}\, 100 \qquad (37)$$

Setzt man noch die Faktoren 0.989 bzw. 0.989^2 näherungsweise gleich 1 und vernachlässigt in (37) das Glied $0.011^2 n$ gegenüber $0.011^2 n^2$, gelangt man zu zwei vereinfachten Beziehungen, deren Genauigkeit für die Auswertung von Massenspektren gewöhnlich ausreicht [69]:

$$1.1n = \frac{I_{M^+{+}1}}{I_{M^+}}\, 100 \qquad (36a)$$

$$\frac{1.1^2 n^2}{200} = \frac{I_{M^+ +2}}{I_{M^+}} \cdot 100 \qquad (37a)$$

Bei einer Verbindung mit 50 C-Atomen verhalten sich demnach die Intensitäten der M^+-, $(M^+ +1)$- und $(M^+ +2)$-Signale etwa wie 100: 55:15, entsprechend der Wahrscheinlichkeit, daß 57.5% der Moleküle dieser Verbindung keine ^{13}C-Kerne enthalten, während man in 32.0% ein ^{13}C-Isotop und in 8.7% zwei ^{13}C-Isotope finden kann. Die restlichen 1.8% der Moleküle teilen sich dann auf in 1.6%, die drei, und 0.2%, die vier oder mehr ^{13}C-Kerne enthalten.

Umgekehrt läßt sich aus den Intensitätsverhältnissen die maximal mögliche Anzahl von C-Atomen in einer Verbindung berechnen. Bezeichnet man die tatsächliche Anzahl der C-Atome mit n, die maximal mögliche mit n_{max} und setzt für die Intensitäten die Höhe der jeweiligen Signale, z.B. gemessen in cm, ein, erhält man

$$n_{max} = \frac{100}{1.1} \cdot \frac{I_{M^+ +1}}{I_{M^+}} \qquad (38)$$

und

$$n_{max} = \frac{100}{1.1} \sqrt{\frac{2 I_{M^+ +2}}{I_{M^+}}} \qquad (39)$$

Diese n_{max}-Werte sind mit einem Fehler behaftet, der bei kleinen Intensitäten recht hoch werden kann. Legt man den für Quotienten A/B zu erwartenden absoluten Fehler [70]

$$\Delta\left(\frac{A}{B}\right) = \frac{1}{B^2} \sqrt{B^2 a^2 + A^2 b^2} \qquad (40)$$

(a,b = absolute Fehler von A,B) zugrunde und nimmt an, daß die absoluten Fehler der gemessenen Intensitäten $\pm$ 0.1 cm betragen, erhält man nach einigen Umformungen

$$\Delta n_{max} = \frac{n_{max}}{10} \frac{\sqrt{I^2_{M^+ +1} + I^2_{M^+}}}{I_{M^+ +1} \cdot I_{M^+}} \qquad (41a)$$

bzw.

$$\delta n_{max} = 10 \frac{\sqrt{I^2_{M^+ +1} + I^2_{M^+}}}{I_{M^+ +1} \cdot I_{M^+}} \qquad (41b)$$

und

$$\Delta n_{max} = \frac{n_{max}}{10\sqrt{2}} \frac{\sqrt{I^2_{M^+ +2} + I^2_{M^+}}}{I_{M^+ +2} \cdot I_{M^+}} \qquad (42a)$$

bzw.

$$\delta n_{max} = \frac{10}{\sqrt{2}} \frac{\sqrt{I^2_{M^+ +2} + I^2_{M^+}}}{I_{M^+ +2} \cdot I_{M^+}} \qquad (42b)$$

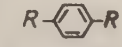
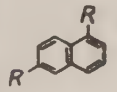
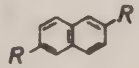
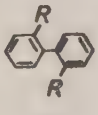
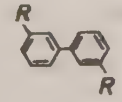
als absolute (41a, 42a) bzw. relative (41b, 42b) Fehler für n_{max}. Wie groß der Einfluß kleiner Intensitäten auf den Fehler von n_{max} sein kann, sei an einem Beispiel erläutert: Die Intensitätsverhältnisse $I_{M^+ +1} / I_{M^+}$ = 0.4/0.5, 0.8/1.0, 4/5 und 8/10 liefern alle einen n_{max}-Wert von 72.7. Der jeweilige Fehler sinkt jedoch von 32% über 16% auf 3.2% und 1.6% oder absolut von 23.3 über 11.6 auf 2.3 und 1.2.

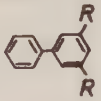
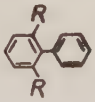
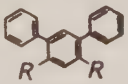
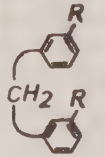
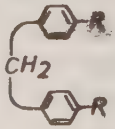
Anhand von 43 Massenspektren der 16 Bisgalvinole 8a, 9a und 14a-27a wurden die aus den $I_{M^+ +1} / I_{M^+}$ - und $I_{M^+ +2} / I_{M^+}$ -Verhältnissen berechneten n_{max}-Werte mit der tatsächlichen Anzahl n der Kohlenstoffatome dieser Verbindungen verglichen (Tabelle 4). Eine Übereinstimmung zwischen n_{max} und n wurde dann postuliert, wenn der n_{max}-Wert unter Berücksichtigung seiner Fehlergrenze in ein Intervall $n-0.5 < n_{max} < n+0.5$ fiel.

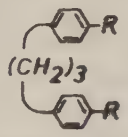
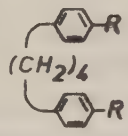
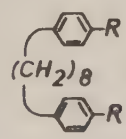
Da ein temperatur- oder substanzspezifischer Einfluß auf die n_{max}-Werte nicht zu erkennen war, erfolgte eine Gruppierung der Daten nur im Hinblick auf ihre Relation zu n. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Tabelle 5 zusammengestellt.

Es fällt sofort auf, daß eine beträchtliche Abnahme der Übereinstimmung erfolgt, wenn man der n_{max}-Berechnung statt des $I_{M^+ +1} / I_{M^+}$ -Verhältnisses die $I_{M^+ +2}$ -Werte zugrunde legt. Während bei der ersten Berechnungsmethode die Übereinstimmung 70%

Tabelle 4: Vergleich berechneter n_{max}-Werte aus 43 Massenspektren der Bisgalvinole 8a, 9a und 14a-27a mit der tatsächlichen Kohlenstoffzahl n dieser Verbindungen

Verbindung	n	n_{max}-Werte berechnet aus $I_{M^+}+1 / I_{M^+}$	$I_{M^+}+2 / I_{M^+}$	Aufnahmetemp. des Spektrums [°C]
8a	64	61.4 ± 5.5	83.8 ± 7.6	150
		65.3 ± 2.0	68.2 ± 3.2	200
		64.0 ± 4.1	70.0 ± 6.5	240
		64.5 ± 2.6	67.9 ± 4.2	250
		69.9 ± 4.4	71.3 ± 6.6	300
 9a	64	66.8 ± 4.3	70.6 ± 6.5	300
		60.6 ± 9.1	69.4 ± 14.6	320
		75.8 ± 9.9	105.0 ± 11.1	400
 14a	68	70.7 ± 3.2	69.4 ± 4.9	240
 15a	68	70.2 ± 5.2	116.9 ± 5.6	250
		65.2 ± 2.1	63.7 ± 3.6	300
		64.9 ± 3.2	97.2 ± 4.0	300
		72.5 ± 1.4	68.7 ± 2.1	300
 16a	70	70.1 ± 1.2	73.3 ± 1.7	250
		70.5 ± 5.8	76.1 ± 8.1	250
 17a	70	70.3 ± 1.3	74.7 ± 1.9	200
		64.4 ± 2.5	75.9 ± 3.7	200
		86.8 ± 1.9	109.2 ± 2.0	200
		67.5 ± 2.3	73.8 ± 3.4	240

Verbindung	n	n_{max}-Werte berechnet aus $I_{M^+}+1$ / I_{M^+}	$I_{M^+}+2$ / I_{M^+}	Aufnahmetemp. des Spektrums [°C]
18a	70	69.9 ± 8.8 62.3 ± 3.1	109.9 ± 10.1 68.7 ± 5.1	250 380
 19a	70	69.3 ± 2.2 71.3 ± 4.5	79.4 ± 3.0 82.5 ± 6.0	200 280
 20a	70	70.6 ± 1.4 71.9 ± 5.4 77.2 ± 1.2 76.6 ± 12.5	74.4 ± 1.9 73.4 ± 7.8 81.6 ± 1.5 83.4 ± 16.0	200 300 300 300
 21a	76	76.2 ± 1.8	78.9 ± 2.4[x]	280
22a	76	68.2 ± 3.0 67.0 ± 2.8	78.0 ± 4.2 71.9 ± 4.3	300 300
 23a	71	69.6 ± 0.9[*] 68.3 ± 1.1 70.7 ± 2.3	73.3 ± 1.4 72.6 ± 1.6 73.1 ± 3.4	220 220 220
 24a	71	71.8 ± 3.0 68.9 ± 6.9	79.4 ± 4.1 74.2 ± 10.1	200 300

Verbindung	n	n_{max}-Werte berechnet aus $I_{M^+}+1 / I_{M^+}$	$I_{M^+}+2 / I_{M^+}$	Aufnahmetemp. des Spektrums [°C]
 25a	73	72.7 ± 7.8	81.3 ± 10.3	240
		71.5 ± 1.9	82.3 ± 2.5	240
		71.7 ± 4.5	79.7 ± 6.0	270
		70.8 ± 2.4	107.2 ± 2.8	300
 26a	74	74.1 ± 2.9	76.9 ± 4.0	280
		80.5 ± 3.5	82.8 ± 4.4	370
		76.6 ± 3.1	79.4 ± 4.1	370
 27a	78	68.2 ± 0.8	83.8 ± 1.1	250

x $n_{max} < n+0.5$, * $n_{max} > n-0.5$

	Anzahl der jeweiligen n_{max}-Werte berechnet aus $I_{M^+}+1 / I_{M^+}$	$I_{M^+}+2 / I_{M^+}$
$n-0.5 < n_{max} < n+0.5$ (übereinstimmende Werte)	30 ≙ 69.8%	19 ≙ 44.2%
$n_{max} > n+0.5$ (zu hohe Werte)	6 ≙ 13.9%	23 ≙ 53.5%
$n_{max} < n-0.5$ (zu niedrige Werte)	7 ≙ 16.3%	1 ≙ 2.3%

Tabelle 5: Übereinstimmung zwischen berechneter (n_{max}) und tatsächlicher (n) Anzahl von Kohlenstoffatomen in 43 Massenspektren der Bisgalvinole 8a, 9a und 14a-27a

beträgt und die abweichenden Werte in etwa gleicher Zahl zu hoch und zu niedrig liegen, sinkt im zweiten Fall die Übereinstimmung auf weniger als die Hälfte, und von den abweichenden Werten sind mit einer Ausnahme alle zu hoch. Dies deutet auf einen systematischen Effekt hin, der die Intensität der $(M^+{+}2)$-Signale vergrößert.

Aus massenspektrometrischen Untersuchungen an verschiedenen Chinonen ist bekannt, daß diese Verbindungen im Spektrometer leicht Wasserstoff addieren und dadurch in die entsprechenden reduzierten Hydrochinone übergehen, was im Massenspektrum zu Signalen führt, die den Molpeak um zwei m/e-Einheiten übersteigen [71]. Da die Galvinole neben phenolischen auch chinoide Strukturelemente besitzen, liegt die Vermutung nahe, für die dort beobachtete Intensitätserhöhung des $(M^+{+}2)$-Peaks sei ebenfalls eine Hydrierungsreaktion verantwortlich.

Wie J.Heiß et al. zeigen konnten [71], stammt der erforderliche Wasserstoff aus der Restfeuchtigkeit im Massenspektrometer. Daraus wird auch verständlich, daß sich bei zeitlich auseinanderliegenden Messungen die relativen Intensitäten $I_{M^+{+}2} / I_{M^+}$ nicht exakt reproduzieren lassen, sondern mit der jeweils vorhandenen Restfeuchtigkeit ändern.

Eine der im Massenspektrometer beobachteten Dehydrierung von Hydrochinonen zu Chinonen analoge Reaktion ist bei den Galvinolen nicht möglich, da deren phenolische Ringe wegen ihrer Bindung an tertiäre C-Atome durch Oxidation nicht chinoid werden können, sondern lediglich ein Wasserstoffatom abspalten und die entsprechenden Radikale bilden. Anhand der Massenspektren ließ sich dies allerdings nicht belegen, denn die Intensitäten der $(M^+{-}1)$- und $(M^+{-}2)$-Peaks waren für vergleichende Messungen in der Regel zu schwach.

Registriert man mit einem Massenspektrometer, in dem die Ionen nur durch ein Magnetfeld fokussiert werden, ein niedrigaufgelöstes Elektronenstoßionisations- (EI-)Spektrum, findet man neben

dem Molekülradikalion eine Vielzahl von Fragmentionen. Die Zerfallsreihenfolge, die eine Strukturaufklärung wesentlich erleichtern würde, ist im allgemeinen nicht klar zu erkennen, wenn keine zusätzlichen Informationen aus Hochauflösungsmessungen, Isotopenmarkierungen oder den sogenannten "metastabilen Signalen" zur Verfügung stehen. Anhand derartiger Signale, die von Zerfallsprodukten metastabiler Ionen verursacht werden, lassen sich in einem einfachfokussierten Massenspektrum Folgen der Art $m_1^+ \longrightarrow m_2^+ + m_3$ identifizieren.

Eine Spektrenaufnahme durch doppelfokussierende Geräte, wie sie wegen des hohen Molekulargewichts der Galvinole bei den vorliegenden Messungen erforderlich war, unterdrückt dagegen die "metastabilen Peaks". Man hat aber mit der Defokussiertechnik [72,73] und der DADI-Methode [74] zwei Verfahren entwickelt, die es erlauben, Zerfälle metastabiler Ionen im ersten und zweiten feldfreien Bereich eines doppelfokussierenden Massenspektrometers (Abb. 14, Abb. 15) zu untersuchen.

Metastabile Ionen sind zwar noch hinreichend stabil, die Ionisationskammer zu verlassen (darin unterscheiden sie sich von den instabilen Ionen), aber sie zerfallen, bevor sie den Detektor erreichen. Nun erfolgt dieser Zerfall nicht gleichzeitig für alle Exemplare einer bestimmten Metastabilensorte, sondern verteilt sich über den Weg zwischen Ionenquelle und Detektor [74]. Zerfällt ein metastabiles Primärteilchen (Mutterion) im Bereich des elektrischen oder magnetischen Sektorfeldes, so werden die gebildeten Folgeprodukte (Tochterionen) je nach Lage des Entstehungsortes durch das Feld unterschiedlich beeinflußt. Viele Tochterionen werden an die Gerätewand abgelenkt und dort entladen, andere erreichen zwar den Detektor, aber sie sind über einen größeren m/e-Bereich gestreut und ergeben kein auswertbares Signal [73]. Liegt der Zerfallsort des Mutterions jedoch in einem der beiden feldfreien Bereiche vor dem elektrischen oder magnetischen Sektor, können die Tochterionen unter bestimmten Umständen durch das nachfolgende Feld fokussiert und als Signal im Detektor registriert werden.

Die meisten doppelfokussierenden Massenspektrometer sind nach der Nier-Johnson- oder Herzog-Mattauch-Geometrie (Abb. 14) aufgebaut. Hierbei durchlaufen die Ionen zunächst das elektrische, dann das magnetische Feld.

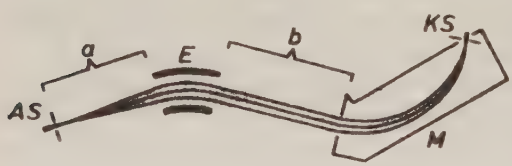


Abb. 14 (Lit. [73]): Anordnung der elektrischen und magnetischen Felder in einem doppelfokussierenden Massenspektrometer mit Herzog-Mattauch-Geometrie (E: elektrisches Sektorfeld, M: magnetisches Sektorfeld, AS: Austrittsspalt, KS: Kollektorspalt, a: erster feldfreier Raum, b: zweiter feldfreier Raum)

Ein nach $m_1^+ \longrightarrow m_2^+ + m_3$ im ersten feldfreien Raum zerfallendes Mutterion überträgt seine kinetische Energie gemäß

$$\frac{1}{2} m_1 v^2 \longrightarrow \frac{1}{2} m_2 v^2 + \frac{1}{2} m_3 v^2$$

auf die entstehenden Bruchstücke. m_2^+ fliegt zwar mit praktisch der gleichen Geschwindigkeit weiter wie zuvor m_1^+, aber wegen seiner geringeren Masse besitzt es nur noch m_2/m_1 der ursprünglichen kinetischen Energie. Da die Spannung des elektrischen Feldes so mit der Beschleunigungsspannung V_B gekoppelt ist, daß nur Ionen mit voller Beschleunigungsenergie $eV_B = \frac{1}{2} mv^2$ hindurchgelangen, kann m_2^+ mit einer Energie $\frac{m_2}{m_1} eV_B < eV_B$ den Detektor nicht erreichen. Um m_2^+ das Durchlaufen des elektrischen Feldes doch zu ermöglichen, muß seine Energie auf eV_B angehoben werden. Dies kann geschehen, indem man Beschleunigungsspannung und Spannung des elektrischen Sektors entkoppelt und dann die Beschleunigungsspannung auf den Wert $\frac{m_1}{m_2} V_B = V_{B_1}$ vergrößert.

Das zerfallende Mutterion erhält dann eine Beschleunigungsener-

gie $\frac{m_1}{m_2} eV_B = eV_{B_1}$, und der auf m_2^+ übertragene Anteil ist genau $\frac{m_2}{m_1} eV_{B_1} = eV_B$. m_2^+ kann nun den Detektor erreichen [73]. Barber und Elliott erkannten als erste die Möglichkeit, auf diese Weise zu weitergehenden Strukturinformationen zu gelangen als durch ein normales Massenspektrum [75].

Ist ein doppelfokussierendes Massenspektrometer wie das in Abb. 14 gezeigte so abgestimmt, daß stabile m_2^+-Ionen den elektrischen und magnetischen Sektor durchlaufen können und am Detektor ein Signal erzeugen, hält man den Magnetstrom und die Spannung des elektrischen Feldes konstant und erhöht sukzessive die Beschleunigungsspannung V_B. Bei einem Wert V_{B1} haben m_2^+-Ionen, die als Töchter der metastabilen Mutter m_1^+ gebildet werden, gerade die kinetische Energie eV_B und gelangen daher ebenfalls zum Detektor. Man sieht, daß bei allmählicher Vergrößerung von V_B nach und nach alle Tochterionen der Masse m_2 den Detektor erreichen, die von Mutterionen wachsender Masse gebildet werden. Aus dem Verhältnis zwischen neuer und alter Beschleunigungsspannung erhält man direkt das Massenverhältnis zwischen Vorläufer- und Folgeion [73]. Diese Methode, mit der die Vorläufer einer bestimmten Ionensorte ermittelt werden können, ist als Defokussiertechnik bekannt.

Wesentlich andere Verhältnisse liegen vor, wenn man Zerfälle im zweiten feldfreien Raum eines doppelfokussierenden Massenspektrometers untersucht. In diesem Bereich treten nicht mehr alle Ionen auf, die das Beschleunigungsfeld durchlaufen haben, sondern nur noch solche, die außerdem durch das erste Sektorfeld gelangt sind. Erreicht man, daß mit diesem Feld alle Ionensorten bis auf eine aussortiert werden, kann nur die durchgelassene Spezies im zweiten feldfreien Raum zerfallen. Die Herkunft dann gebildeter Tochterionen aus diesem Mutterion wäre eindeutig. Da jedoch alle Ionen mit maximaler Beschleunigungsenergie das elektrostatische Feld eines doppelfokussierenden Massen-

spektrometers durchqueren können, findet man im zweiten feldfreien Bereich der meisten derartigen Geräte zwar Teilchen mit relativ geringer Energiestreuung, aber beliebiger Masse [74]. Es erweist sich deshalb als äußerst problematisch, die genetischen Beziehungen zwischen dort zerfallenden Mutterionen und daraus entstehenden Folgeprodukten aufzuklären.

Bei einer Umkehr der Feldanordnungen (Abb. 15) treten solche Schwierigkeiten nicht auf, denn das nun vor dem elektrischen Sektor liegende Magnetfeld läßt je nach Einstellung nur Ionen ganz bestimmter Masse in den zweiten feldfreien Raum gelangen und trifft so die gewünschte Auswahl.

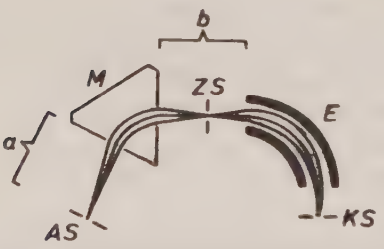


Abb. 15: Anordnung der magnetischen und elektrischen Felder in einem doppelfokussierenden Massenspektrometer mit inverser Nier-Johnson-Geometrie (M: magnetisches Sektorfeld, E: elektrisches Sektorfeld, AS: Austrittsspalt, ZS: Zwischenspalt, KS: Kollektorspalt, a: erster feldfreier Raum, b: zweiter feldfreier Raum)

Registriert man nun am Detektor das Signal eines potentiellen Vorläufers m_1^+, koppelt man bei gleichbleibender Beschleunigungsspannung und konstantem Magnetstrom die Ablenkspannung V_A des elektrischen Feldes ab und erniedrigt sie sukzessive. Die aus m_1^+ gebildeten Tochterionen, die wegen ihrer zu geringen kinetischen Energie den elektrischen Sektor nicht bei der gleichen Ablenkspannung V_{A1} durchqueren können wie ihr Mutterion, erhalten so doch noch die Möglichkeit, den Detektor zu erreichen. Die neuen Ablenkspannungen V_{A2}, V_{A3} usw. verhalten sich dann zur ursprünglichen Spannung V_{A1} wie die Massen m_2, m_3 usw. der Tochterionen zur Masse m_1 des Mutterions. Maurer et al. [76] bezeichneten dieses Meßverfahren, mit dem alle aus einem Mutterion gebildeten Tochterionen nachgewiesen und identifiziert wer-

den können, als DADI (Direct Analysis of Daughter Ions).

Um zu einem besseren Verständnis des Fragmentierungsverhaltens der Galvinole zu gelangen, wurden die Metastabilenspektren einiger kleinerer Galvinole und Modellsubstanzen mit der Defokussiertechnik, vor allem aber mit Hilfe der DADI-Methode untersucht[+]. Geeignete Objekte waren unter anderem 1a als einfachstes Galvinol und 3a, das in vielen Galvinolen als Teilstruktur auftritt. Auch das der in jedem Galvinolrest enthaltenen 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylgruppe entsprechende 2,6-Di-tert-butylphenol bot sich als Vergleichssubstanz an. Den in Abb. 16 gezeigten klassischen Massenspektren des 2,6-Di-tert-butylphenols und der Galvinole 1a sowie 3a stehen in den Abb. 17-19 die Ergebnisse der entsprechenden DADI-Analysen gegenüber. In der dort gewählten Darstellungsform, die einen Ausschnitt aus den DADI-Spektren der betreffenden drei Verbindungen wiedergibt, sind die Übergänge von einem Mutterion bestimmter Masse zu den daraus gebildeten Tochterionen als Schar senkrecht nach unten weisender Pfeile eingezeichnet. Waagerecht stehende Massenzahlen und Summenformeln beziehen sich auf die jeweiligen Mutter- bzw. Tochterionen, senkrecht eingezeichnete Daten auf die Bruchstücke, die beim Übergang von Mutter- zu Tochterion abgespalten werden [74,77]. Angegebene Summenformeln sind durch Massenfeinbestimmung gesichert.

Erwartungsgemäß ähneln sich die drei Spektren sehr, denn es besteht eine enge strukturelle Verwandtschaft zwischen den hier untersuchten Verbindungen. So kann man das 2,6-Di-tert-butylphenol als eine Art Untereinheit von 1a und 3a betrachten, wobei 1a seinerseits eine Untereinheit von 3a darstellt. Dies wird auch aus den DADI-Spektren deutlich. Die beim Zerfall des Phenylgalvinols (3a) gebildeten Tochterionen der Massen 421 und 205/6 folgen dem gleichen Fragmentierungsschema wie die Verbindungen 1a und 2,6-Di-tert-butylphenol. Ebenso verhält es sich mit diesem Phenol und den beim Zerfall von 1a entstehenden

[+] Diese Untersuchungen wurden von G.Holzmann durchgeführt.

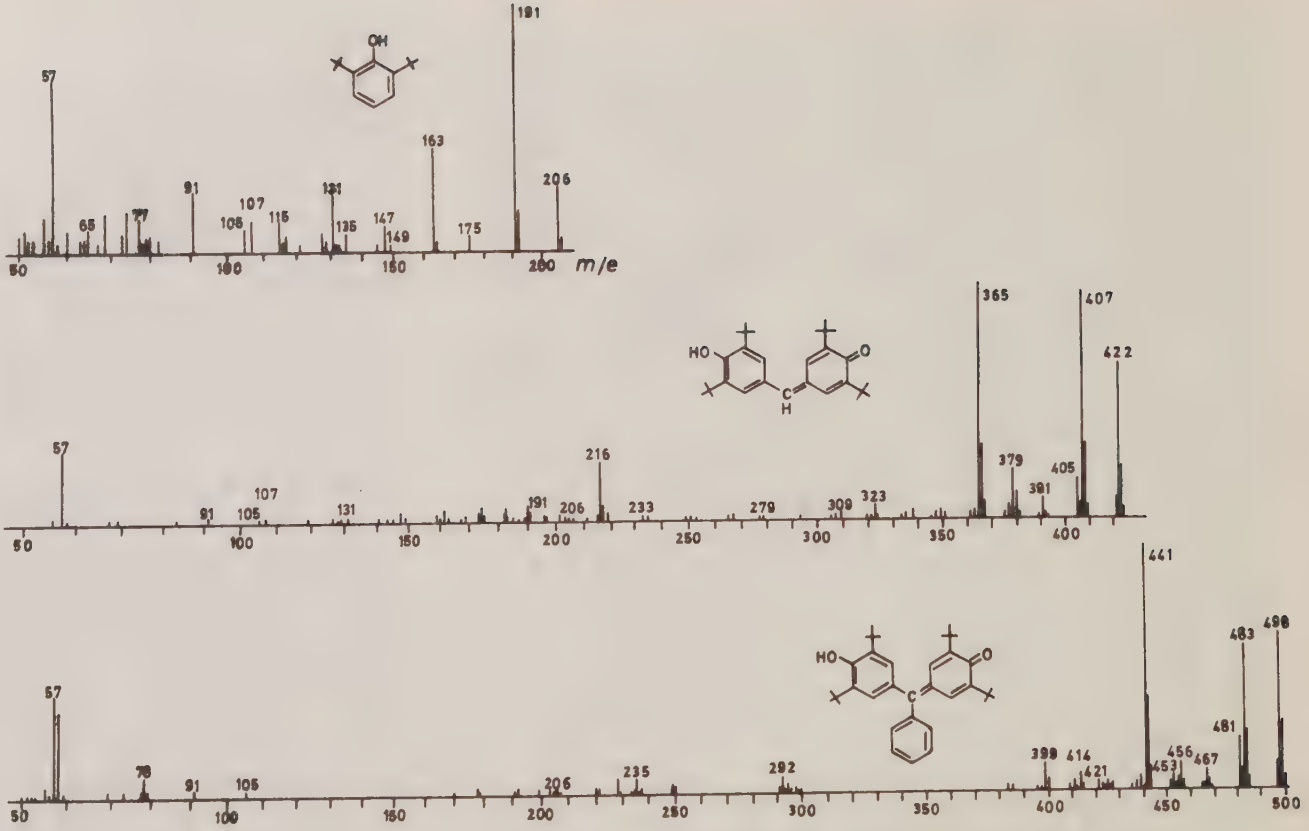


Abb. 16: Massenspektren des 2,6-Di-tert-butylphenols (oben) und der Galvinole 1a (Mitte) sowie 3a (unten)

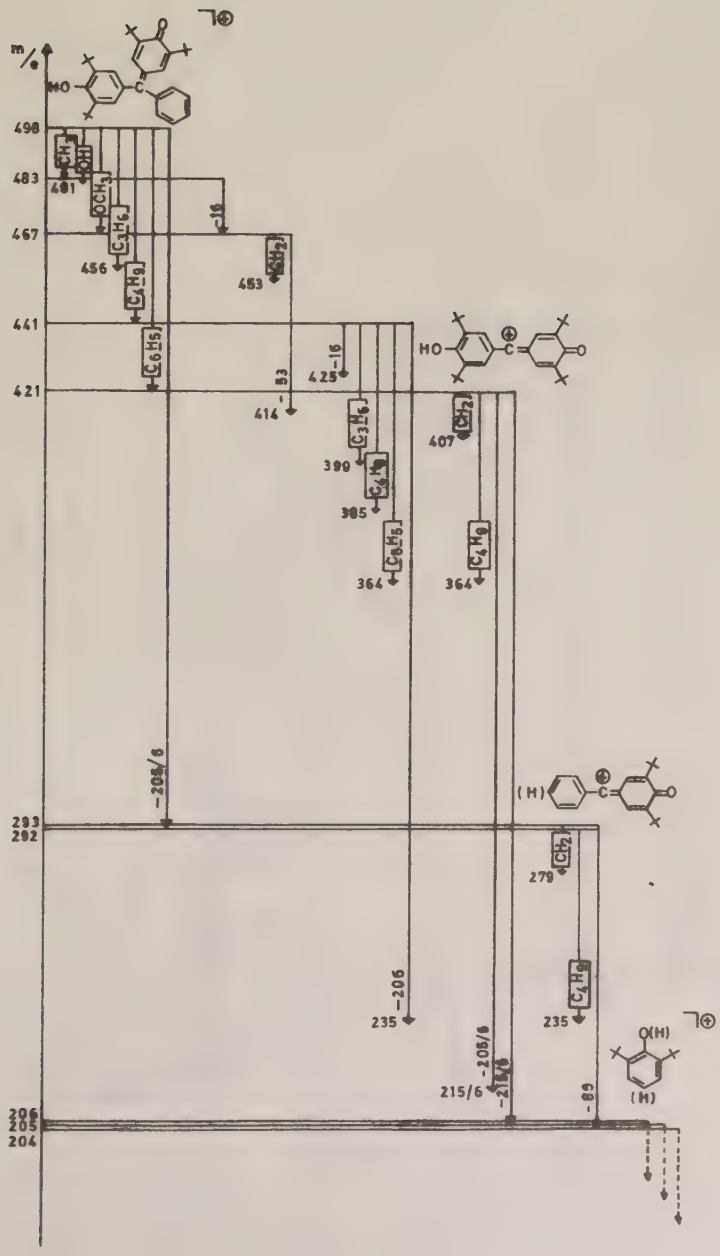


Abb. 17: Ausschnitt aus dem DADI-Spektrum des Galvinols 3a

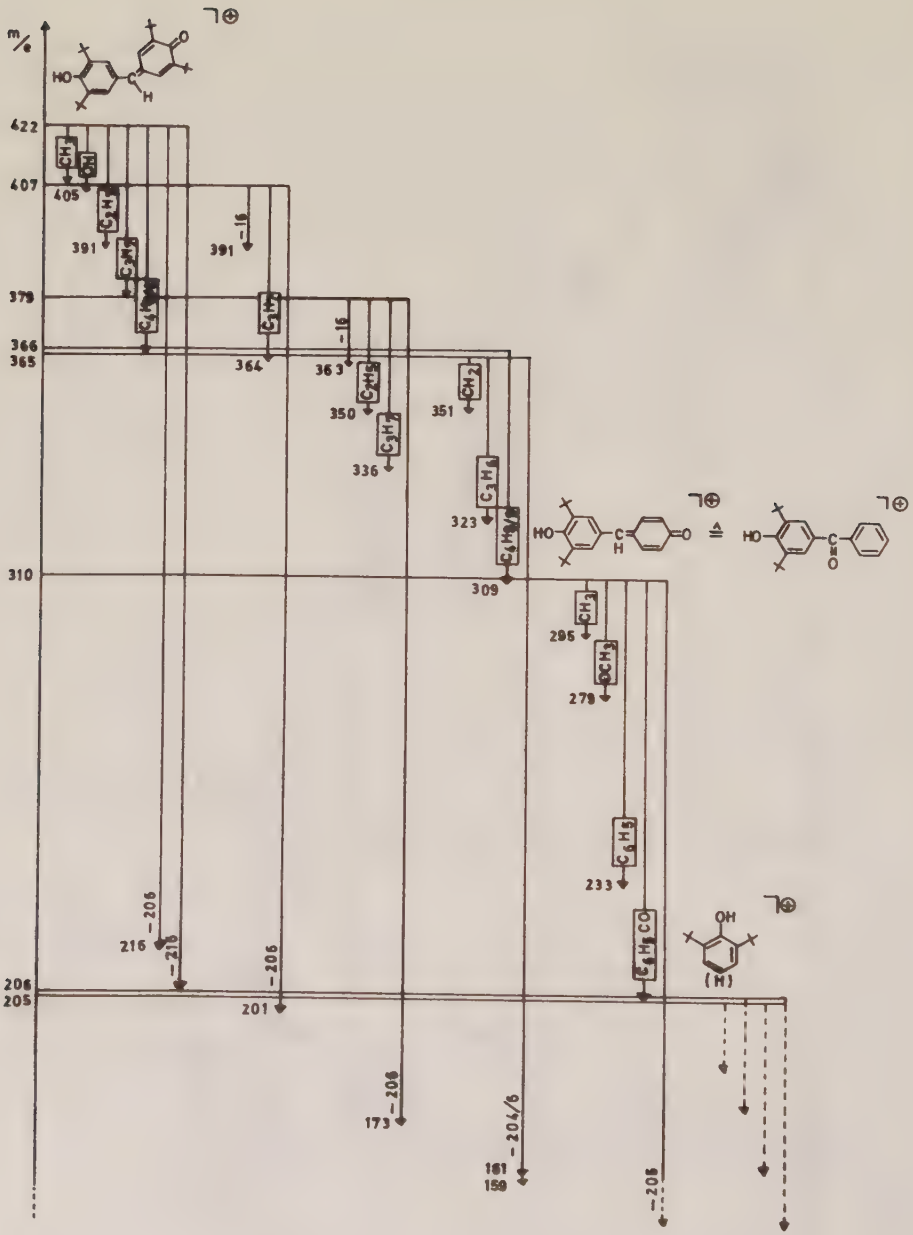
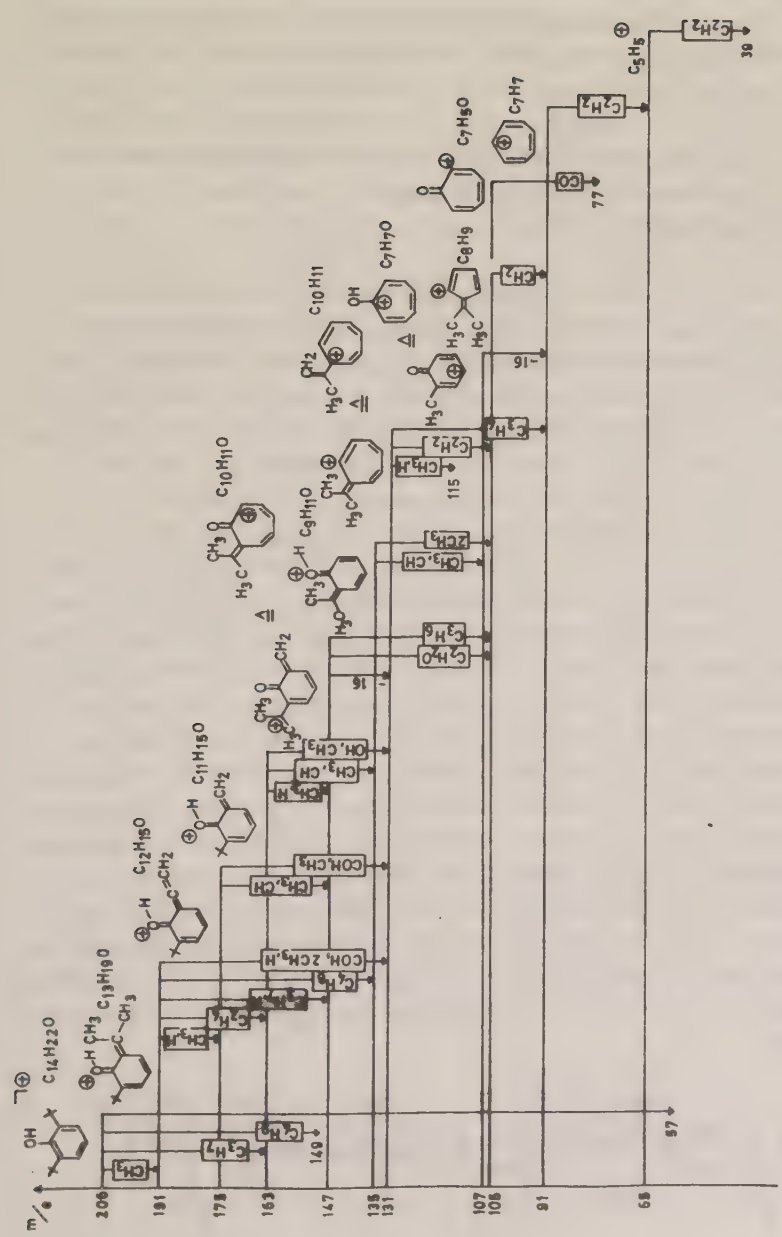
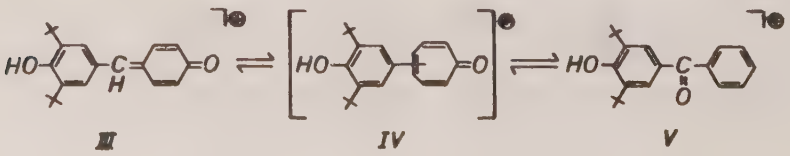


Abb. 18: Ausschnitt aus dem DADI-Spektrum des Galvinols 1a


m/e
206
191
178
163
147
135
131
107
108
91
68
57
41
39
77
115
149
OH
C14H22O
C13H19O
C12H19O
C11H15O
C10H11O
C9H11O
C10H11
C7H7O
C8H9
C7H5O
C7H7
C5H5
C2H2
CO
CH2
CH3
C2H3
C2H4
C3H4
C3H5
C3H6
C4H7
C4H8
C5H7
C6H5
C6H6
C6H7
C7H7
C8H9
COH, CH3
CH3, CH
CH3, CH2
CH3, CH3
OH, CH3
CH3, CH
CH3, CH2
CH3, CH3
COH, CH3
CH3, CH
COH, 2CH3, H
CH3, CH
CH3, CH2
CH3, CH3
CH3, CH
CH3, CH2
CH3, CH3
CH3, CH
CH3, CH2
CH3, CH3

Tochterionen der Masse 205/6. Neben solchen Übereinstimmungen gibt es noch weitere Parallelen, die auf die tert-Butylgruppen als gemeinsames Strukturelement zurückzuführen sind. Da diese tert-Butylgruppen das Fragmentierungsverhalten der hier ausgewählten Verbindungen stark prägen, kann man feststellen, daß ausgehend von den jeweiligen Molekülionen als Mutterionen die ersten Tochtergenerationen durch Abspalten weitgehend gleicher Bruchstücke gebildet werden.

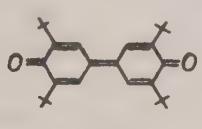
Ein interessanter Aspekt ergibt sich bei der Zerfallsanalyse des Galvinols Ia. Unter Verlust zweier Isobutenmoleküle entsteht ein Tochterion der Masse 310, das man als isomer mit dem 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzophenon betrachten kann (Abb. 18). Untersucht man auch das Fragmentierungsverhalten dieses Benzophenons, so stellt man fest, daß sein DADI-Spektrum mit dem des oben erwähnten Galvinolfragments identisch ist. Besonders begünstigt scheint in beiden Fällen die Abspaltung eines C_6H_5-Bruchstücks zu sein, die zu einem Ion der Masse 233 führt. Ein solches Ion läßt sich in den Massenspektren der meisten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Galvinole gut nachweisen, und der betreffende Peak tritt oft deutlich aus seiner Umgebung hervor. Während man sich die Bildung dieses Ions aus dem 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzophenon recht einfach durch eine Bindungsspaltung zwischen dem unsubstituierten Phenylring und der Carbonylgruppe erklären kann, hat man im anderen Fall keine so triviale Lösung zur Hand, sondern muß zunächst eine Umlagerung annehmen. Diese Umlagerung könnte über eine Cycloheptatrienonstruktur (IV) verlaufen, aber III müßte sich dabei nicht notwendigerweise in V umwandeln. Das identische Fragmentierungsverhalten von III und V könnte auch bedeuten, daß jeweils gleiche Ionen der Struktur IV für die weiteren Zerfälle verantwortlich sind.



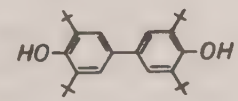
III IV V

Betrachtet man Massenspektren von Verbindungen mit mehr als einer Galvinolgruppe, lassen sich die Ergebnisse der bisherigen Analysen auf die neuen Systeme übertragen. Fragmente der Massen 497, 421 oder 205/6 zerfallen also entsprechend den Abb. 17-19 weiter, und die Genese der ersten Tochtergenerationen, ausgehend von den Molekülionen, zeichnet sich eher durch quantitative als durch qualitative Unterschiede aus. Die tert-Butylgruppen liefern wieder die meisten der kleineren Bruchstücke, als nächstgrößere Fragmente folgen dann intakte phenolische oder chinoide Ringe, und schließlich werden ganze Galvinol- oder gegebenenfalls sogar Phenylgalvinolreste der Masse 421 bzw. 497 abgespalten. Natürlich beeinflußt auch die Art der Brücke, an die die Galvinolreste gebunden sind, den Spektrenhabitus, aber dennoch bleiben die Übereinstimmungen groß.

Neben Fragmenten, die durch Abspaltung einer Methyl-, Hydroxyl- oder tert-Butylgruppe aus einem schwereren Mutterion entstehen, findet man bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bisgalvinolen 8a, 9a und 14a-27a stets auch Signale, die dem Verlust eines Bruchstücks der Masse 42 entsprechen. Da dessen Art und Herkunft nicht so ohne weiteres ersichtlich waren, wurden darüber nähere Untersuchungen angestellt. Aufgrund der Zusammensetzung der Galvinole kamen für ein Fragment der Masse 42 nur die Summenformeln C_2H_2O (Keten) oder C_3H_6 in Frage. Eine Massenfeinbestimmung lieferte die Summenformel C_3H_6, woraus man schließen konnte, daß das fragliche Bruchstück aus einer tert-Butylgruppe stammte. Um weitergehende Informationen zu erhalten, wurden die beiden Modellverbindungen VI und VII, in denen die tert-Butylgruppen einmal ausschließlich an chinoide, das andere Mal dagegen an phenolische Ringe gebunden sind, massenspektrometrisch untersucht (Abb. 20).



VI



VII

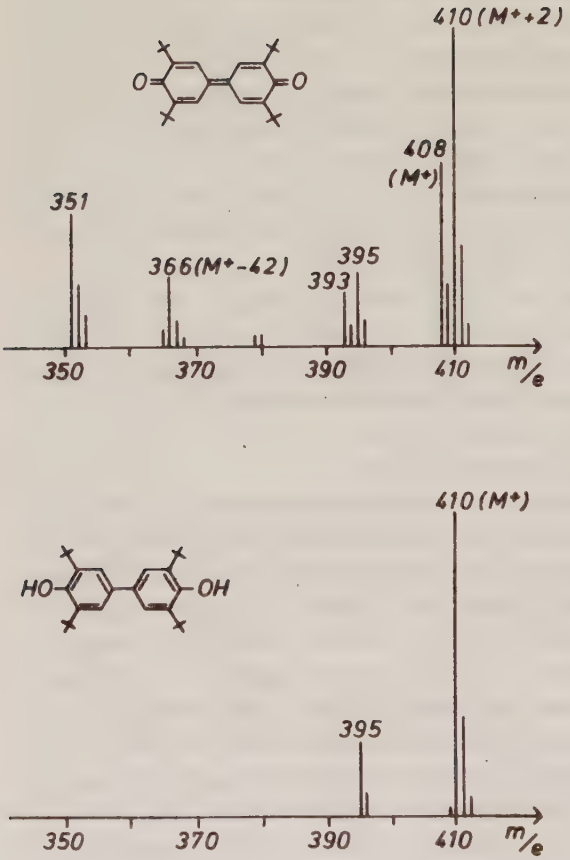


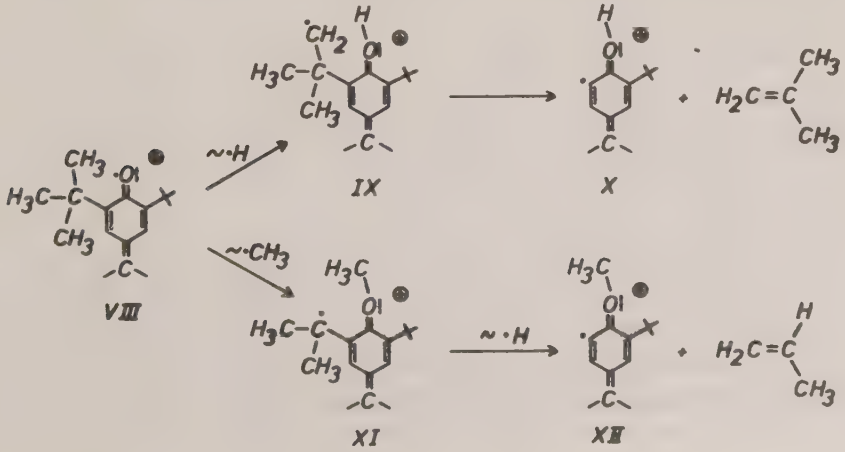
Abb. 20:
Oben: Ausschnitt aus dem Massenspektrum des 3,3',5,5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-diphenochinons (VI)
Unten: Ausschnitt aus dem Massenspektrum des 3,3',5,5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxybiphenyls (VII)

Wie man sieht, zeigt das Dihydroxybiphenyl VII außer einer Methylabspaltung im dargestellten Bereich praktisch keine Fragmentierungen. Das Spektrum des Diphenochinons VI wirkt dagegen fast schon galvinolartig; ihm sind allerdings die Signale von durch Reaktion mit Restwasser im Massenspektrometer gebildetem VII überlagert (Vgl. S. 76!). Man erkennt jedoch gut, daß neben den Peaks, die durch Abspaltung einer Methyl- bzw. tert-Butylgruppe verursacht werden, auch ein Fragment M^+-42 auftritt, welches im Spektrum von VII fehlt. Erst bei sehr hoher Verstärkung sieht man im Spektrum von VII ein Signal des Ions M^+-44,

d.h. es erfolgt vermutlich zunächst eine Dehydrierung zum Diphenochinon VI und dann erst die Abspaltung eines Bruchstücks der Masse 42. Man kann daher wohl davon ausgehen, daß bei den Galvinolen die C_3H_6-Fragmente aus den chinoiden Molekülteilen stammen.

Ähnliche Schlußfolgerungen muß man aus Abb. 20 für die Abspaltung von tert-Butylgruppen ziehen. Peaks, die dem m/e-Verhältnis M-57 entsprechen, treten nur im Spektrum des Diphenochinons VI deutlich hervor, während sie bei der Dihydroxyverbindung VII erst unter sehr großer Verstärkung sichtbar werden. Zwar zeigt das Spektrum von VII ein intensives Signal bei m/e = 57, aber da ein Zerfall gemäß $M^+ \longrightarrow (M-57) + 57^+$ der Regel von Stevenson [78,79] widerspräche, nach der die positive Ladung auf dem Fragment mit dem niedrigeren Ionisierungspotential verbleibt, stammen die positiv geladenen Fragmente der Masse 57 wohl nicht aus dem Molekülion, sondern aus kleineren Bruchstücken.

Die Abspaltung von C_3H_6 läßt sich recht plausibel erklären, wenn man die vorangehende Umlagerung einer Methylgruppe zum Sauerstoffatom annimmt (VIII → XI). Der Übergang von XI nach XII wäre dann begünstigt, weil sich dabei unter Wasserstoffverschiebung ein stabiles Propenmolekül bilden könnte. Geht man im



ersten Reaktionsschritt nicht von einer Methyl-, sondern von einer Wasserstoffverschiebung im Sinne einer McLafferty-Umlagerung aus (VIII ⟶ IX), kann sich aus dem betreffenden Ion ein neutrales Isobutenmolekül abspalten (IX ⟶ X), was im Spektrum zu Massendifferenzen von 56 führt.

Angesichts der großen Übereinstimmungen in den Galvinolspektren ergibt sich die Frage, ob es möglich ist, isomere Galvinole massenspektrometrisch zu unterscheiden. Dies kann z.B. dann gelingen, wenn aufgrund der Strukturunterschiede auch unterschiedliche Fragmentierungen erfolgen. So zeigt das vom m-Terphenyl abgeleitete Bisgalvinol 21a eine Phenylabspaltung M^+-77, die bei seinem Isomeren 22a infolge der p-Terphenylbrücke nicht auftritt. Eine andere Möglichkeit, Isomere voneinander zu unterscheiden, ergibt sich aus dem Umstand, daß die sterisch gehinderten Bisgalvinole 16a, 20a und 21a im Gegensatz zu den dreizehn übrigen untersuchten die Abspaltung M^+-205/6 gegenüber der von M^+-203/4 bevorzugen.

Liegen in Isomerenspektren beobachtete Unterschiede nicht im Vorhandensein oder Fehlen von Peaks, sondern lediglich in der Intensität bestimmter Signale, wird eine Diskussion der Daten schwierig. Da die optimalen Aufnahmebedingungen (gegeben durch einen ausreichenden Probendruck und eine zufriedenstellende Ionenausbeute) für die einzelnen Galvinolspektren bei zum Teil recht unterschiedlichen Temperaturen liegen, kann nicht immer ausgeschlossen werden, daß ein vermeintlich substanzspezifischer Effekt in Wirklichkeit temperaturbedingt ist. Um derartige Fehlinterpretationen zu vermeiden, wären stets mehrere vergleichende Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen erforderlich, und man darf bezweifeln, ob in jedem Fall Aufwand und Ergebnis in einer vernünftigen Relation zueinander ständen. Es wurde deshalb nach einem bequemeren Vergleichsverfahren gesucht. Als geeignete Objekte boten sich die Bisgalvinole 16a-20a an, da sie die größte Isomerengruppe der untersuchten Verbindungen darstellen und außerdem verhältnismäßig deutliche strukturelle Unterschiede aufweisen. So trägt in den drei Bisgalvinolen

16a-18a jeder Phenylring einen Substituenten, während in 19a und 20a die beiden Galvinolreste an einen Phenylring gebunden sind. Eine Phenylabspaltung wie bei 21a fehlt allerdings in den Massenspektren von 19a und 20a, so daß dieses Unterscheidungsmerkmal gegenüber den Isomeren 16a-18a nicht verwendet werden kann. Es wurde daher versucht, einen anderen Zugang zu dem Problem zu finden.

4.3.3.2. Untersuchungen an doppelt positiv geladenen Ionen

Alle fünf Biphenylabkömmlinge 16a-20a zeigen neben dem Molpeak ein starkes Signal des M^{++}-Ions bei m/e = 497, aber nur die Galvinole 16a-18a können durch Spaltung der zentralen Bindung zwischen beiden Phenylringen auch einfach geladene Ionen dieses m/e-Verhältnisses bilden. Da im Massenspektrum von 22a ebenfalls ein Peak bei m/e = 497 auftritt, schien die Möglichkeit einer derartigen Bindungsspaltung gegeben zu sein.

So wie jedem Molpeak einer Verbindung im Abstand einer m/e-Einheit das zugehörige ^{13}C-Signal folgt, dessen Intensität mindestens dem ^{13}C-Isotopengehalt entspricht, muß auch der Peak des doppelt positiv geladenen Molekülions bei einem um eine halbe Einheit größeren m/e-Wert einen Begleiter haben, für den das gleiche gilt; denn die relativen Intensitäten ändern sich durch die mehrfache Ladung nicht [69]. Dementsprechend müßten also für die Verbindungen 19a und 20a die Intensitätsverhältnisse I_{994} / I_{995} und $I_{497} / I_{497.5}$ übereinstimmen, während bei den Bisgalvinolen 16a-18a wegen der zusätzlichen Bildungsmöglichkeit von Ionen der Masse 497 das Intensitätsverhältnis $I_{497} / I_{497.5}$ größer sein sollte als das von I_{994} / I_{995}.

Ein direkter Vergleich der interessierenden Intensitätsverhältnisse in sieben Massenspektren der Verbindungen 16a-18a ergibt zunächst, daß bei zwei Übereinstimmungen und drei Abweichungen nach unten zwei Intensitätsquotienten für die doppelt positiv geladenen Ionen höher ausfallen als für die einfach geladenen (Tabelle 6).

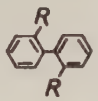
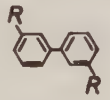
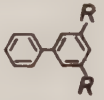
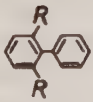
Verbindung	I_{994} / I_{995}	$I_{497} / I_{497.5}$	Aufnahmetemp. d. Spektrums [°C]
 16a	1.30 ± 0.02 1.29 ± 0.11	1.26 ± 0.05 1.25 ± 0.20	250 250
 17a	1.29 ± 0.02 1.41 ± 0.05 1.05 ± 0.02 1.38 ± 0.05	1.44 ± 0.11 1.10 ± 0.07 1.28 ± 0.08 1.15 ± 0.12	200 200 200 240
18a	1.46 ± 0.07	1.22 ± 0.02	380
 19a	1.31 ± 0.04 1.28 ± 0.08	1.29 ± 0.16 1.20 ± 0.31	200 280
 20a	1.29 ± 0.02 1.26 ± 0.09 1.18 ± 0.02	1.05 ± 0.07 1.25 ± 0.27 1.19 ± 0.10	200 300 300

Tabelle 6: Intensitätsverhältnisse zwischen den Signalen einfach bzw. doppelt positiv geladener Molekülionen und denen der zugehörigen ^{13}C-Satelliten für fünf Bisgalvinole (Theoretisch zu erwartendes Verhältnis: 1.30)

Vergleicht man das Intensitätsverhältnis der doppelt positiv geladenen Ionen jedoch nicht mehr mit dem der einfach geladenen, sondern orientiert sich an dem aus der natürlichen ^{13}C-Häufigkeit für Verbindungen mit 70 Kohlenstoffatomen zu erwartenden Verhältnis 1.30, so zeigt sich, daß die Abweichung eines der

beiden höher liegenden I_{497} / $I_{497.5}$ -Werte lediglich durch ein zu niedriges Intensitätsverhältnis bei den entsprechenden einfach positiv geladenen Ionen vorgetäuscht wird. Die vorliegenden Ergebnisse lassen, wie man sieht, ein unterschiedliches Fragmentierungsverhalten der betrachteten Isomeren nicht erkennen, was vor allem darauf zurückzuführen ist, daß eine Bindungsspaltung zwischen beiden Phenylringen unter den gegebenen Bedingungen anscheinend nicht in nennenswertem Umfang stattfindet. Die Dissoziationsenergie der betrachteten Bindung muß daher größer sein als das Auftrittspotential des doppelt positiv geladenen Molekülions. Die gleiche Aussage müßte man durch Messungen bei verminderter Elektronenenergie erhalten, da doppelt positiv geladene Molekülionen ein um 10-15 eV höheres Auftrittspotential besitzen als die entsprechenden einfach geladenen und sich deshalb bei genügend reduzierter Spannung leicht aussortieren lassen [69].

Vergleicht man in den Galvinolspektren die Intensität von Signalen doppelt positiv geladener Ionen, findet man, daß Ionen mit ungeradzahliger Masse sehr oft niedrigere Peaks liefern als die Ionen, deren Masse dem nächstkleineren geraden Wert entspricht. Stellt man einander nicht die absoluten Peakintensitäten doppelt geladener Ionen gegenüber, sondern bildet vorher die Quotienten aus den Peakhöhen korrespondierender doppelt und einfach geladener Ionen, so zeigt ein Vergleich dieser Intensitätsverhältnisse den erwähnten Effekt noch deutlicher.

In 36 Massenspektren der 15 Bisgalvinole 8a, 9a sowie 14a-26a wurden 500 solcher Intensitätsverhältnisse für Ionen aus einem Massenbereich zwischen M-15 (Methylabspaltung) und M-114 (Abspaltung zweier tert-Butylgruppen) bestimmt. Davon entfielen ca. 270 Werte auf Ionenpaare der Massen M-15/6, M-57/8, M-71/2, M-87/8, M-99/100 und M-113/4, also auf Paare, in denen sich die jeweiligen Ionen um eine Masseneinheit voneinander unterscheiden und in denen die leichtere Spezies eine geradzahlige, die schwerere dagegen eine ungeradzahlige Masse besitzt. Bei allen diesen Paaren ergibt sich ohne Ausnahme für die leichtere Spe-

zies ein höheres Verhältnis der Signalintensitäten von doppelt und einfach geladenem Ion als für die schwerere. In etwa der Hälfte der Fälle unterscheiden sich die jeweiligen Quotienten um den Faktor zwei bis vier, und 40% der höheren Werte sind sogar mehr als viermal so groß wie die entsprechenden niedrigeren; vereinzelt werden Faktoren über zwanzig erreicht. Die beobachteten Zusammenhänge zwischen Peakintensität, Ladung und Masse lassen sich mit der Elektronenkonfiguration der betreffenden Ionen korrelieren, wie die qualitative Darstellung in Abb. 21 zeigen soll.

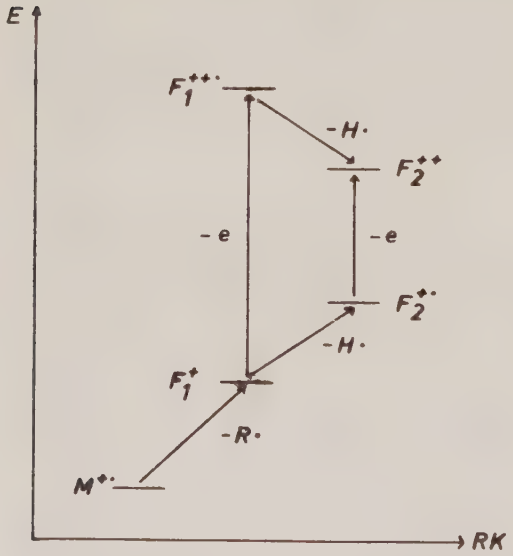


Abb. 21: Qualitative Darstellung der Zusammenhänge zwischen Ladung, Elektronenkonfiguration und Energieinhalt verschiedener Ionen

Durch Abspalten eines Radikals R· aus dem Molekülion entsteht ein Fragmention F_1^+ mit ungeradzahliger Masse aber gerader Elektronenzahl (even electron system). Wird nun noch ein Elektron abgegeben, bildet sich ein doppelt positiv geladenes Ion $F_1^{++\cdot}$ mit ungerader Elektronenzahl (odd electron system). Aus dem Fragmention $F_2^{+\cdot}$, das eine geradzahlige Masse und eine ungerade Elektronenzahl besitzt, kann dagegen durch Elektronenabgabe ein doppelt positiv geladenes Ion F_2^{++} mit gerader Elektronenzahl entstehen, welches offenbar meistens stabiler ist als das vor-

her erwähnte $F_1^{++\cdot}$, so daß letzteres Ion durch Abspaltung eines Wasserstoffradikals in F_2^{++} übergehen kann. Die Beziehung zwischen den Signalintensitäten der vier Ionen F_1^+, $F_1^{++\cdot}$, $F_2^{+\cdot}$ und F_2^{++} läßt sich dann durch

$$\frac{I_{F_2^{++}}}{I_{F_2^{+\cdot}}} > \frac{I_{F_1^{++\cdot}}}{I_{F_1^+}}$$

beschreiben.

Der Stabilitätsgewinn, den doppelt positiv geladene Ionen mit ungerader Elektronenzahl beim Übergang in "even electron"-Systeme erfahren, kann nicht nur durch Abspaltung eines Wasserstoffradikals bewirkt werden, sondern tritt auch auf, wenn die gerade Elektronenzahl durch Abgabe eines anderen Radikals erreicht wird. Beispielsweise übertrifft die Erhöhung des Intensitätsquotienten beim Übergang von Ionen der Masse M-15 zu solchen der Masse M-2·15 den Effekt, der sich im Vergleich mit Systemen der Masse M-16 beobachten läßt, noch um ein Mehrfaches. Auch die Ionen, die durch Abspaltung von Bruchstücken der Massen 15, 31, 43 und 57 aus Systemen entstehen, die bereits eine tert-Butylgruppe verloren haben, zeigen ausnahmslos ein höheres Intensitätsverhältnis als das ursprüngliche Ion mit der Masse M-57.

4.3.4. NMR-Spektren

Ähnlich wie bei anderen unbekannten Verbindungen dienten auch bei den Galvinolen die NMR-Spektren zunächst der Struktursicherung. Da aber im ionischen Zustand die Inäquivalenzen zwischen den phenolischen und chinoiden Ringen einer Galvinolgruppe aufgehoben werden, schien es außerdem interessant zu sein, die NMR-Spektren entsprechender neutraler und ionischer Galvinolstufen miteinander zu vergleichen.

Gegenüber den Aufnahmebedingungen für Elektronenspektren sind bei NMR-Untersuchungen erheblich höhere Galvinolkonzentrationen erforderlich. Zwar lösen sich alle Galvinole, wenn auch zum

Teil nur unter Erwärmen, in CCl_4 oder Chloroform, aber mit Basen lassen sich in diesen Lösungsmitteln Anionen nicht in ausreichender Konzentration erzeugen. Man muß daher in solchen Fällen zu polareren Lösungsmitteln übergehen. Untersuchungen an Galvinolkationen wurden nicht durchgeführt, weil eine Ionenerzeugung wie bei der Elektronenspektroskopie nicht möglich war und Lösungen der Galvinole in D_2SO_4 keine Stabilität zeigten.

Das charakteristische Merkmal eines gewöhnlichen ^{1}H-Galvinolspektrums sind drei Singuletts im Bereich zwischen 1.10 und 1.45 ppm[+]. Sie stammen von Protonen der tert-Butylgruppen, und ihre Intensitäten verhalten sich wie 2:1:1. Wegen der freien Drehbarkeit der phenolischen Ringe werden die daran gebundenen tert-Butylgruppen äquivalent. Sie verursachen das intensivste der drei Signale, welches gegenüber den beiden Signalen der an chinoide Ringe gebundenen tert-Butylgruppen nach tieferem Feld verschoben ist, weil der diamagnetische Strom aromatischer Ringe das äußere Magnetfeld nicht nur am Ort direkt gebundener Protonen verstärkt, sondern ebenfalls in tert-Butylgruppen.

Trotz ihrer geringen Intensität sind in Galvinolspektren auch die Absorptionssignale der Hydroxylprotonen gut zu erkennen, da im Bereich zwischen 5.3 und 5.5 ppm sonst keine weiteren Signale auftreten. Verglichen mit diesen übersichtlichen Verhältnissen bei tert-Butyl- und Hydroxylprotonen ist eine vollständige Analyse der Signale zwischen 6 und 8 ppm dagegen meistens nicht möglich, denn dort überlagern sich die Peaks der aromatischen und chinoiden Ringprotonen aus den Galvinolgruppen mit Protonensignalen der aromatischen Brücken. Außerdem wird eine Interpretation durch die in der Regel kleinen Signalintensitäten zusätzlich erschwert.

In den höchsten ionischen Stufen der Galvinole müssen die tert-Butylgruppen eines Galvinolrestes äquivalent werden. Analoges

---

[+] Alle chemischen Verschiebungen δ beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) als inneren Standard.

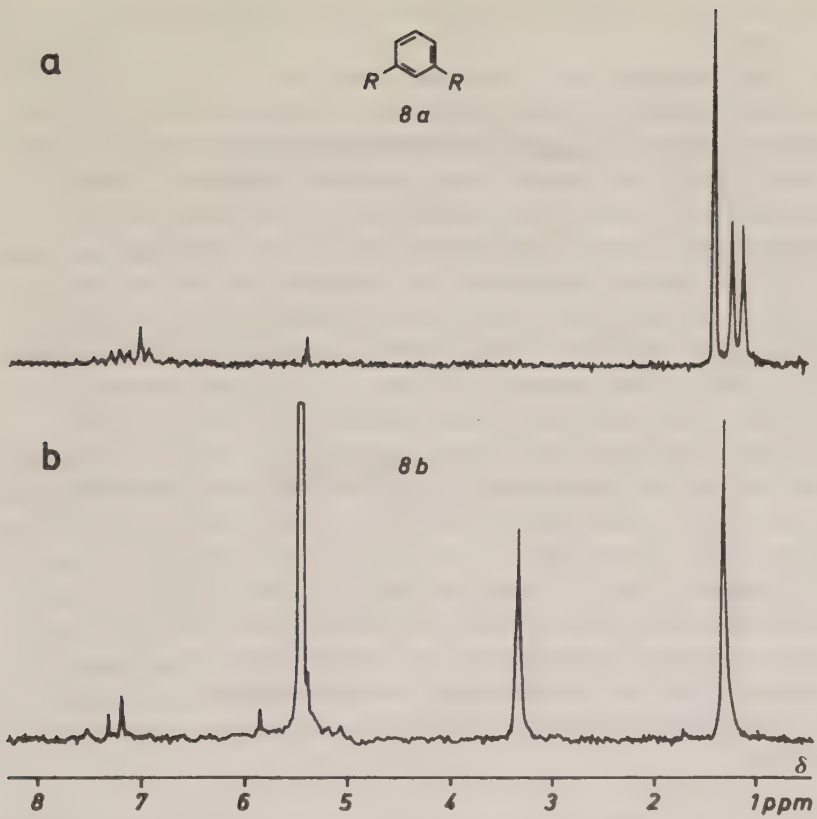


Abb. 22 (Lit.[13]): a) ^{1}H-NMR-Spektrum des m-Phenylenbisgalvinols (8a) in CCl_4, b) ^{1}H-NMR-Spektrum der entsprechenden ionischen Verbindung 8b in $CD_3OD/NaOD$

gilt natürlich auch für die Ringprotonen, nur ist bei ihnen der vorausgesagte Symmetrierungseffekt aus den oben genannten Gründen weniger deutlich. Die Vereinfachung eines Galvinolspektrums beim Übergang von der neutralen zur höchsten anionischen Stufe ist in Abb. 22 gut zu erkennen. Im Spektrum der anionischen Verbindung 8b (Abb. 22b) findet man nur noch ein Singulett für die tert-Butylprotonen, und auch im Bereich zwischen 6 und 8 ppm läßt sich eine Abnahme der Signalzahl gegenüber dem Spek-

trum der Neutralverbindung 8a (Abb. 22a) beobachten.

Bei einem Vergleich mit Elektronenspektren stellt man fest, daß es nicht notwendig ist, alle Moleküle in die höchste ionische Stufe zu überführen, um im NMR-Spektrum einen Symmetrierungseffekt zu erzielen. Selbst wenn zu einer Lösung des Galvinols in CD_3OD nur so wenig NaOD gegeben wird, daß sich elektronenspektroskopisch noch überwiegende Anteile der Neutralverbindung nachweisen lassen, entspricht das NMR-Spektrum bereits dem in Abb. 22b gezeigten Typ. Zur gleichen Vereinfachung des NMR-Spektrums kam es, wenn einer methanolischen Galvinollösung Spuren von Essigsäure zugesetzt wurden. Da sich bekanntlich mit Essigsäure aus Galvinolen keine Kationen herstellen lassen (Vgl. Kap. 4.3.2.!), ist dieses Ergebnis nur unter der Annahme einer schnellen, säurekatalysierten Tautomerie zu erklären, an der die phenolischen und chinoid gebundenen Sauerstoffatome beteiligt sind. Durch diese Tautomerie werden die aromatischen und chinoiden Ringe im Sinne der NMR-Zeitskala äquivalent, so daß das resultierende Spektrum nur einen Mittelwert der jeweiligen Protonen darstellt. Auf eine analoge basenkatalysierte Tautomerie sind die beobachteten Vereinfachungen in Spektren von Galvinollösungen mit niedriger Anionenkonzentration zurückzuführen.

Während die ^{1}H-NMR-Spektren des überwiegenden Teils der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Galvinole durch die bisherigen Ausführungen hinreichend beschrieben werden, treten in den Spektren der Verbindungen 14a, 20a und 21a Abweichungen auf. Im 1,6-Naphthylenbisgalvinol (14a) besetzen die Galvinolreste inäquivalente Brückenpositionen, und dementsprechend findet man für die tert-Butylprotonen in CCl_4 sechs Signale bei 0.96, 1.03, 1.24, 1.30, 1.35 und 1.39 ppm, deren Intensitäten sich etwa wie 1:1:1:1:2:2 verhalten. Gut sind auch zwei kleine Singuletts bei 5.34 und 5.41 ppm zu erkennen, die durch die inäquivalenten Hydroxylprotonen der beiden Galvinolgruppen verursacht werden.

Ähnlich wie im Spektrum des 2-Biphenylylgalvinols (5a) treten

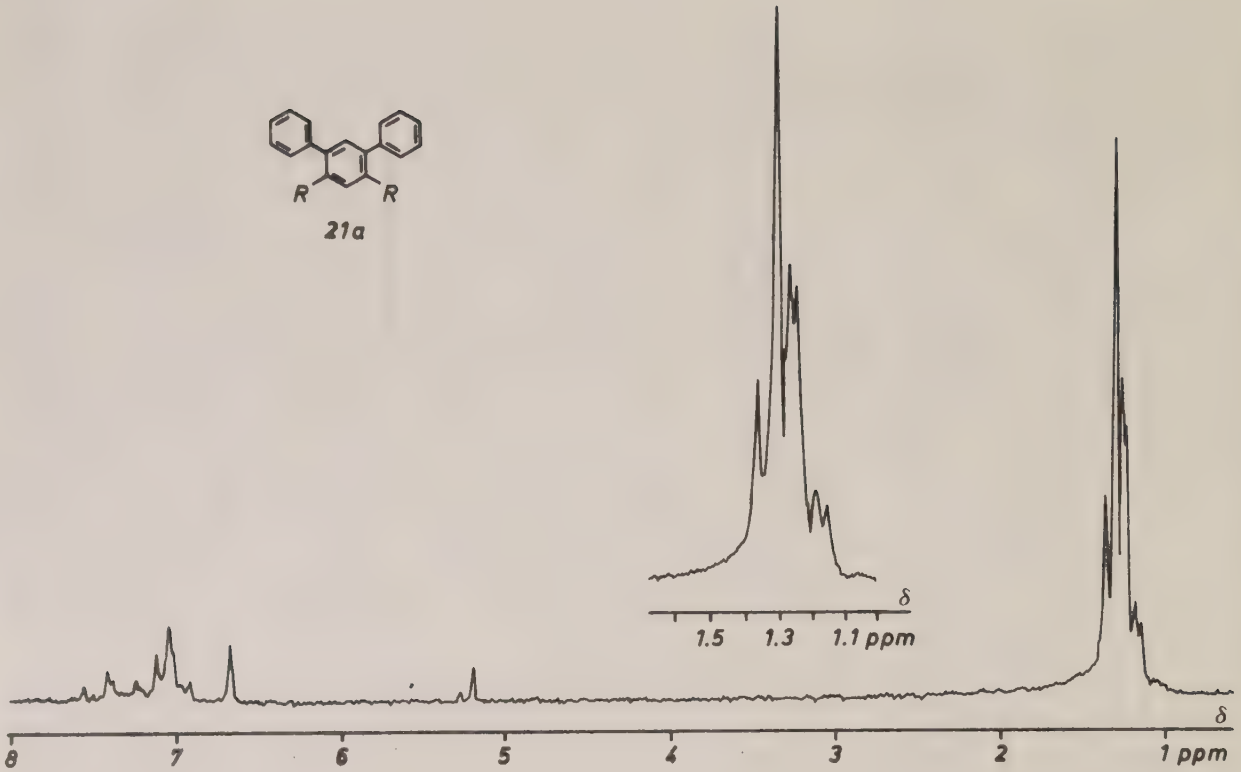


Abb. 23: ^{1}H-NMR-Spektrum des 4',6'-m-Terphenylylenbisgalvinols (21a) in CCl_4

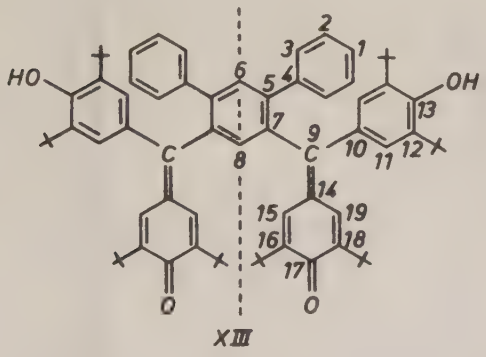
auch beim 2,6-Biphenylylenbisgalvinol (20a) nur zwei Signale im Bereich der tert-Butylprotonen auf. Sie liegen bei 1.23 bzw. 1.29 ppm, und ihre Intensitäten verhalten sich ungefähr wie 1:1. Gegenüber den sonst für Galvinol-Hydroxylprotonen beobachteten Werten (5.3-5.5 ppm, s.o.!) ist das Signal der Verbindung 20a zu etwas höherem Feld (5.07 ppm) verschoben. Auch hierin zeigt sich eine Parallelität zum Galvinol 5a, für das die chemische Verschiebung des Hydroxylprotonensignals 5.10 ppm beträgt. Ein gleichartiger Effekt läßt sich im Spektrum der Verbindung 21a (s.u.!) feststellen, die ebenso wie 20a das 2-Biphenylylgalvinol (5a) als Teilstruktur enthält.

Unerwarteterweise findet man im ^{1}H-NMR-Spektrum des 4',6'-m-Terphenylylenbisgalvinols (21a) bei entsprechender Auflösung sechs tert-Butylprotonensignale mit den chemischen Verschiebungen 1.15, 1.18, 1.24, 1.26, 1.29 und 1.36 ppm (Abb. 23), woraus auf die Anwesenheit zweier unterschiedlicher Galvinolgruppen geschlossen werden kann. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß neben dem Hydroxylprotonensignal bei 5.16 ppm noch ein intensitätsschwächerer Peak bei 5.24 ppm auftritt. Weil aber innerhalb eines Moleküls der Verbindung 21a die beiden Galvinolgruppen nicht inäquivalent werden können, lag die Vermutung nahe, daß im vorliegenden Fall an zwei verschiedenen Spezies spektroskopiert worden war. Über die Art dieser Spezies und ihre Beziehung zueinander ließen sich allerdings mit Hilfe der Protonenresonanz keine weiteren Informationen gewinnen, denn nach Zusatz von Säure oder Base zu einer Lösung des betreffenden Galvinols konnte im Bereich der tert-Butylprotonen nur ein verbreitertes Signal bei etwa 1.21 ppm registriert werden.

Für Veränderungen in der Geometrie des Kohlenstoffgerüstes sind ^{13}C-Kerne naturgemäß direktere magnetische Sonden als Protonen, die oft nur mittelbare Aussagen zur Struktur organischer Moleküle liefern. Da außerdem die chemischen Verschiebungen von ^{13}C-Kernen einen erheblich größeren Bereich überdecken als die Verschiebungen der Protonen, lassen sich Strukturunterschiede durch ^{13}C-NMR oftmals wesentlich deutlicher nachweisen als mit

der ^{1}H-NMR. Es wurde deshalb ein ^{13}C-NMR-Spektrum des Galvinols 21a aufgenommen (Abb. 24).

In einem Protonen-rauschentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum erwartet man höchstens n Signale für die n Kohlenstoffatome der jeweils betrachteten Verbindung. Sind innerhalb eines Moleküls bestimmte C-Atome aus Symmetriegründen äquivalent, verringert sich die Signalzahl entsprechend. Unter der Voraussetzung, daß die freie Drehbarkeit der Phenylringe erhalten bleibt, existieren in einem Molekül des 4',6'-m-Terphenylylenbisgalvinols (21a) maximal 25 unterschiedliche Kohlenstoffkernsorten (Siehe Struktur XIII!). Von ihnen entfallen je drei auf die primären und quartären Kohlenstoffatome der tert-Butylgruppen. Die restlichen 19 C-Atome sind sp^2-hybridisiert, wobei dem Carbonylkohlenstoff der Ketogruppe eine besonders ausgezeichnete Funktion zukommt.



XIII

Geht man nun von der Annahme zweier isomerer Molekülspezies aus, sollten im ^{13}C-NMR-Spektrum des Galvinols 21a 50 Signale auftreten. Wie das gespreizte Spektrum in Abb. 24 zeigt, wird diese Zahl nicht erreicht. Immerhin lassen sich von den erwarteten 38 Signalen für sp^2-hybridisierte Kohlenstoffatome 34 zweifelsfrei nachweisen, und von den restlichen 12 Peaks für die aliphatischen C-Kerne der tert-Butylgruppen findet man 10. Das Linientriplett bei δ = 77.0 ppm wird durch die ^{13}C-Deuteriumkopplung des Lösungsmittels $CDCl_3$ verursacht; es bleibt von der ^{1}H-Rauschentkopplung unbeeinflußt.

Auch das ^{13}C-NMR-Spektrum bestätigt also die Existenz zweier Molekülspezies. Vergleicht man die Intensitäten der bei den zwei tiefsten Feldwerten registrierten Signale, die mit Sicher-

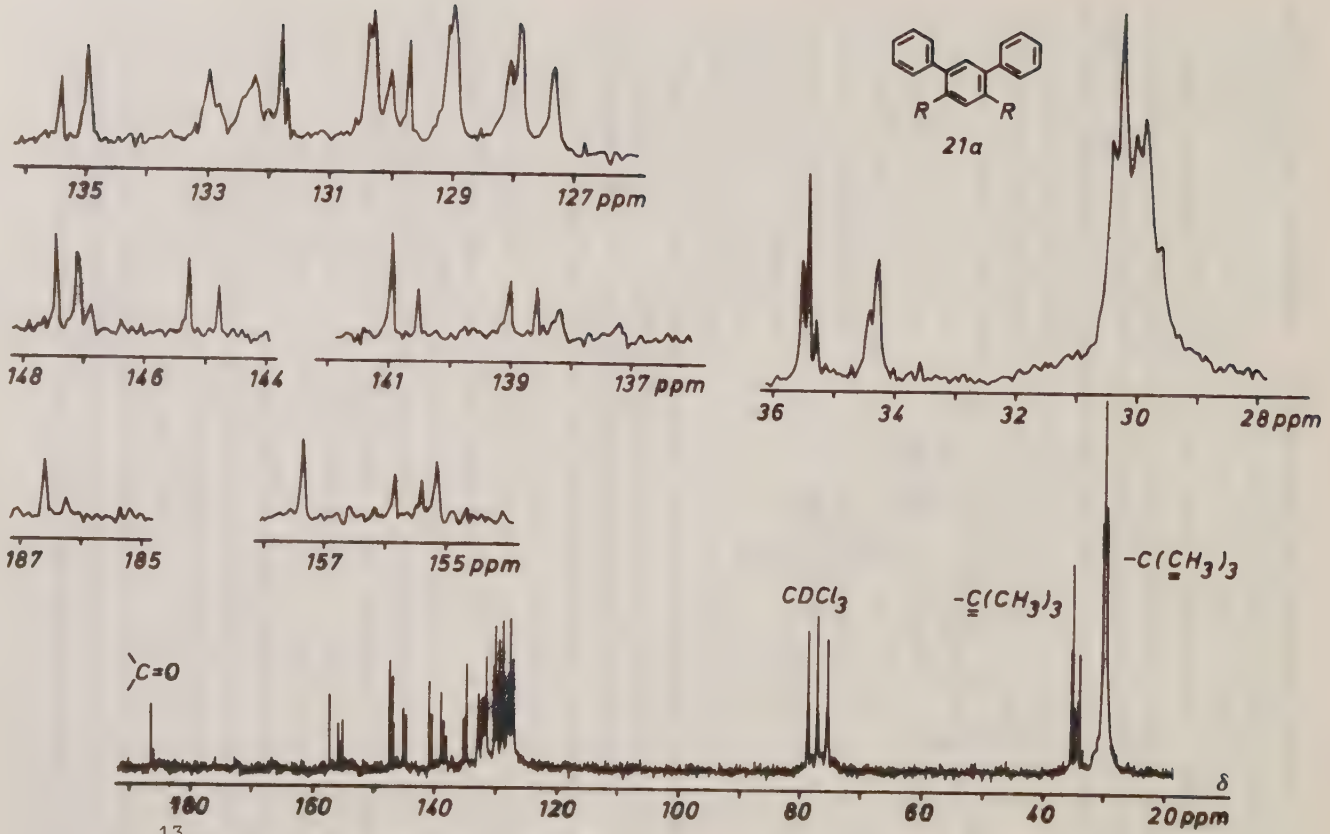


Abb. 24: ^{13}C-NMR-Spektrum des 4',6'-m-Terphenylylenbisgalvinols (21a) in $CDCl_3$

heit durch Carbonylkohlenstoffe hervorgerufen werden, so kann man unter der Voraussetzung, daß die C-Atome in beiden Ketogruppen vergleichbare Relaxationszeiten besitzen, ein Verhältnis von etwa 3:1 für die zwei Isomere abschätzen. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man anhand des ^{1}H-NMR-Spektrums in Abb. 23. Ordnet man dort die intensiveren Signale bei 1.29, 1.26 und 1.24 ppm der einen Spezies zu und die schwächeren Signale bei 1.36, 1.18 und 1.15 ppm der anderen, so läßt sich daraus ebenso wie aus dem Intensitätsverhältnis der Hydroxylprotonensignale bei 5.16 und 5.24 ppm ableiten, daß der Gehalt an einer der beiden Spezies ungefähr zwei- bis dreimal höher sein muß als an der anderen.

Aufschluß über die Beziehung zwischen den fraglichen Molekülspezies des Galvinols 21a kann ein unter basischen Bedingungen aufgenommenes ^{13}C-NMR-Spektrum geben. Zum Beispiel sollten zwei tautomere Verbindungen im anionischen Zustand äquivalent werden oder sich zumindest unter Basenkatalyse - innerhalb der NMR-Zeitskala - so schnell ineinander umwandeln, daß nur noch eine Molekülsorte nachweisbar wäre. Für einen solchen Fall erwartet man in einem ^{1}H-rauschentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum von 21a 15 Signale: je eines für die primären und quartären C-Atome der tert-Butylgruppen sowie 13 für die sp^{2}-hybridisierten Kohlenstoffe, da die Unterschiede zwischen den chinoiden und aromatischen Ringen eines Galvinolrestes aufgehoben werden (Vgl. Struktur XIII!). Handelte es sich bei den untersuchten Molekülspezies dagegen um andersartige Isomere, blieben auch unter basischen Bedingungen zwei individuelle Spezies erhalten, und im betreffenden ^{13}C-NMR-Spektrum müßten doppelt soviel Signale, nämlich 30, auftreten. Es geht aus Abb. 25b eindeutig hervor, daß die erste der beiden diskutierten Möglichkeiten verwirklicht ist. Man findet zwei Signale für die Kohlenstoffkerne in den tert-Butylgruppen und 11 von 13 erwarteten Signalen für sp^{2}-hybridisierte C-Atome. Diese 11 Signale stammen von 7 quartären und 4 tertiären Kohlenstoffen.

In einem Protonen-rauschentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum wird der

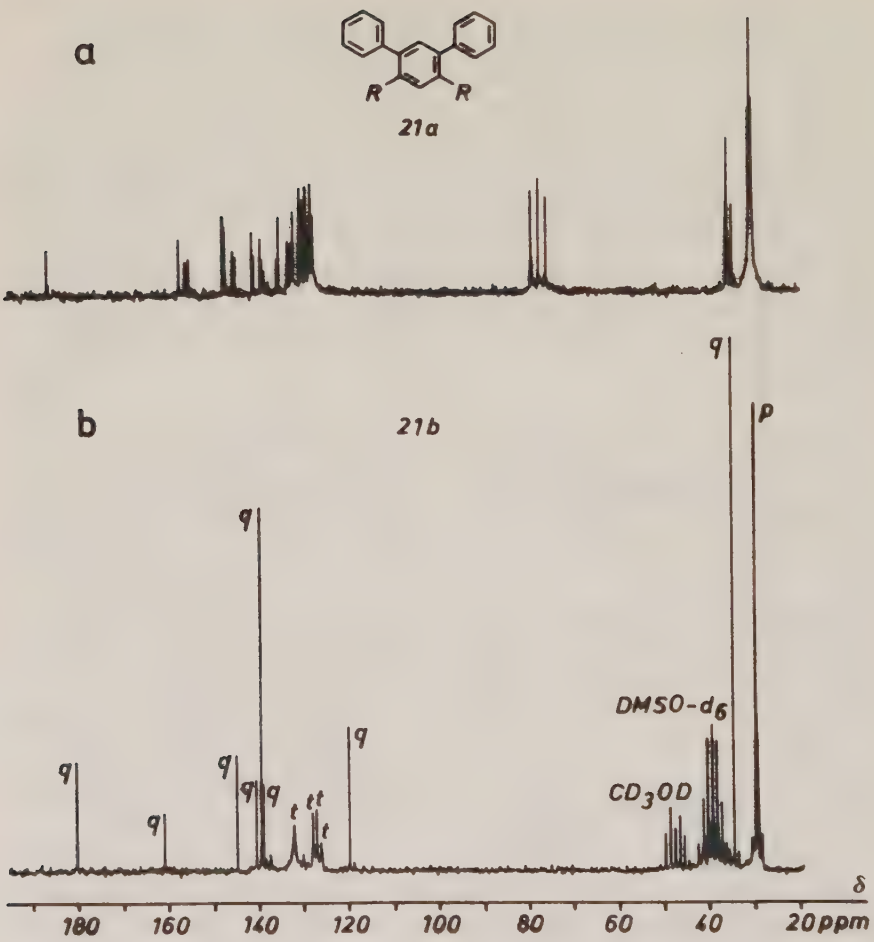


Abb. 25: a) ^{13}C-NMR-Spektrum des Galvinols 21a in $CDCl_3$, b) ^{13}C-NMR-Spektrum der entsprechenden anionischen Stufe 21b in DMSO-d_6/CD_3OD/NaOD (ca. 3:2:1)

Empfindlichkeitsgewinn mit einem Informationsverlust über die Signalmultiplizität (Singulett, Dublett, Triplett, Quartett für quartäre, tertiäre, sekundäre und primäre Kohlenstoffe) erkauft. Diese Zusatzinformation erhält man jedoch aus einem partiell ("off-resonance") entkoppelten Spektrum. Die verwendete Ent-

kopplungsfrequenz liegt dabei einige 100 Hz außerhalb des Protonen-Resonanzbereiches, und nur die CH-Kopplungen über eine Bindung bleiben sichtbar. So wurde durch Vergleich mit dem entsprechenden "off-resonance"-entkoppelten Spektrum festgestellt, welche der oben erwähnten Arten von Kohlenstoffen die Signale im vollständig Protonen-entkoppelten Spektrum der Abb. 25b hervorrufen; die Buchstaben p, t und q charakterisieren primäre, tertiäre und quartäre C-Atome.

Nachdem zweifelsfrei geklärt wurde, daß die Verbindung 21a aus zwei tautomeren Galvinolen besteht, bleibt noch die Frage nach der Struktur dieser Tautomeren offen. Nimmt man vereinfachend an, daß die beiden Galvinolgruppen des Moleküls um 90° bezüglich der ebenen m-Terphenylbrücke gedreht sind, kann man zwei Bisgalvinole unterscheiden: In dem einen stehen sich jeweils die beiden chinoiden und die beiden phenolischen Ringe der Galvinolsubstituenten gegenüber. Dieses Molekül besitzt eine Spiegelebene und gehört zur Punktgruppe C_s. In dem zweiten möglichen Bisgalvinol steht dem chinoiden Ring der einen Galvinolgruppe jeweils der phenolische Ring der anderen Galvinolgruppe gegenüber. Ein solches Molekül zeichnet sich durch eine zweizählige Drehachse aus und gehört zur Punktgruppe C_2. Übergänge zwischen beiden Konformationen sind unwahrscheinlich, da die freie Drehbarkeit der Galvinolgruppen durch die o-ständigen Phenylringe der m-Terphenylbrücke aufgehoben wird.

4.3.5. EPR- und ENDOR-Spektren

Ihre bemerkenswerte thermische Stabilität und Reaktionsträgheit gegenüber Sauerstoff machen die Galvinoxyle zu einem idealen Objekt für EPR- und ENDOR-Untersuchungen. Da die raumerfüllenden tert-Butylgruppen den Phenoxylsauerstoff offenbar so stark abschirmen, daß Dimerisierungen oder andere Folgereaktionen erschwert werden, ließen sich einige Galvinoxyle sogar in Substanz isolieren [13,14].

Bei der Aufnahme von EPR- und ENDOR-Spektren hat sich das Lö-

sungsmittel Toluol besonders bewährt, weil es Messungen innerhalb eines großen Temperaturbereichs erlaubt. Oberhalb von 250 K kann sich allerdings für ENDOR-Untersuchungen der Gebrauch viskoserer Lösungsmittel (Vgl. Kap. 3.2.!), wie z.B. Mineralöl oder sogar o-Terphenyl, empfehlen [32,80].

Die gewünschten Radikale lassen sich aus den entsprechenden Galvinolen durch Oxidation mit wäßriger, alkalischer $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung oder direkt im Meßröhrchen mit PbO_2 erzeugen. Ist man nicht an der höchsten, sondern einer niedrigeren Oxidationsstufe eines bestimmten Oligogalvinols interessiert, gibt man zu seiner radikalischen Lösung Ausgangsgalvinol, damit etwa bereits gebildetes Oligogalvinoxyl durch Symproportionierung in die gewünschte Oxidationsstufe überführt wird. Lösungen in Substanz isolierter Galvinoxyle zeigen keinen Unterschied gegenüber in situ erzeugten Meßproben [11].

Das EPR-Hfs-Spektrum eines Monogalvinoxyls oder der ersten Oxidationsstufe eines Oligogalvinoxyls besteht gewöhnlich aus einem charakteristischen Linienquintett mit dem Intensitätsverhältnis 1:4:6:4:1 und einer Kopplungskonstante von 3.76 $\pm$ 0.08 MHz (Abb. 26a), die den vier Galvinoxyl-Ringprotonen zugeordnet werden kann. Bei Coppingers Radikal (1d) findet man wegen der zusätzlichen Kopplung mit dem Methinproton (a = 16.3 MHz) ein verdoppeltes Quintett (Abb. 26b). Die unaufgelöste Hyperfeinstruktur der tert-Butylprotonen (a beträgt nach ENDOR-Messungen ca. 0.15 MHz) und weitere kleine Kopplungen mit Kernen aus dem Träger der Galvinoxylgruppen haben eine inhomogene Verbreiterung der fünf aufgelösten Hfs-Linien zur Folge und führen zu Wendepunktsbreiten[+] von mindestens 1 MHz [32].

Sofern die Bedingung $|J| \gg |a|$ erfüllt ist, erwartet man für

[+] Anstelle der Linienbreite wird hier und im folgenden die experimentell leichter zugängliche Wendepunktsbreite angegeben. Die Wendepunktsbreite ist um einen Faktor 0.58 (für Lorentz-Kurven) bis 0.85 (für Gauß-Kurven) kleiner als die Linienbreite [23].

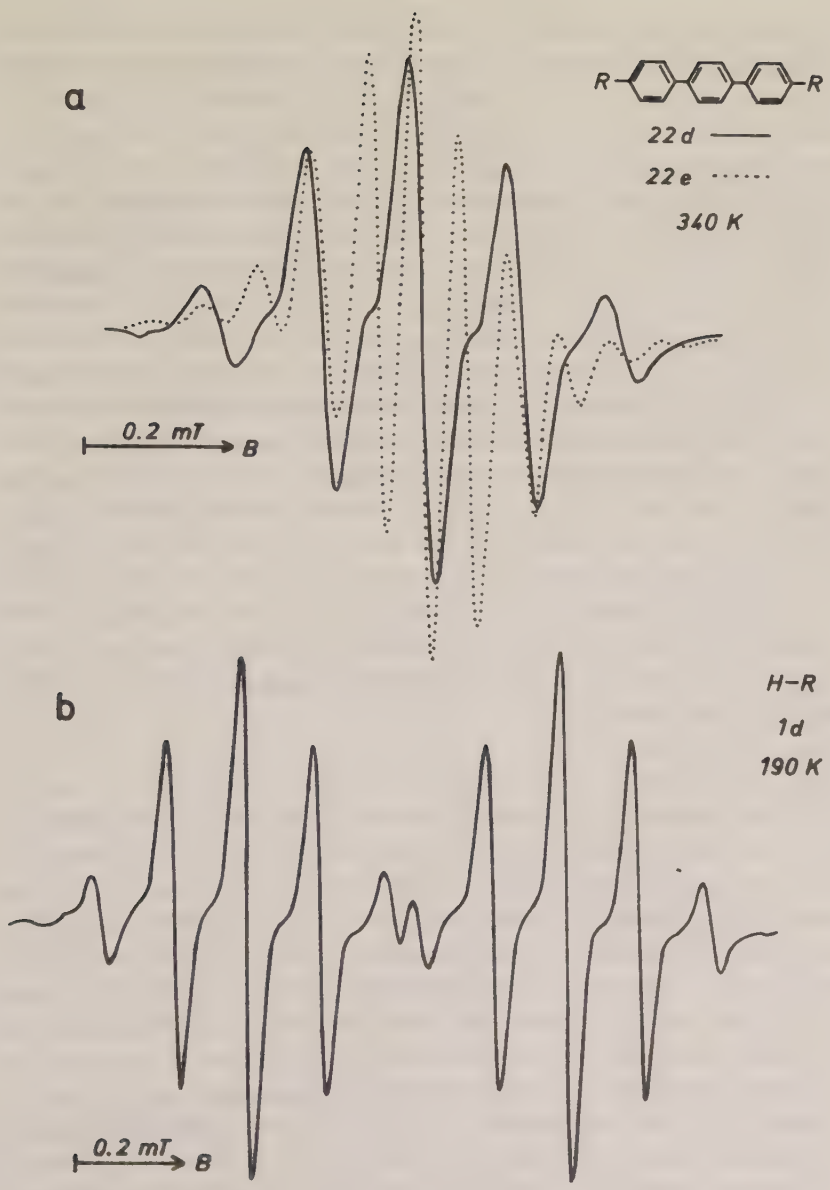


Abb. 26: a) EPR-Hfs-Spektren der ersten (———) und zweiten (·····) Oxidationsstufe des Bisgalvinols 22a in Toluol, b) EPR-Hfs-Spektrum von Coppingers Radikal (1d) in Toluol

Bisgalvinoxyle eine aus neun Komponenten bestehende Hyperfeinstruktur, die den halben Linienabstand und die gleiche Gesamtaufspaltung zeigt wie die Spektren der korrespondierenden Monogalvinoxyle (Vgl. Kap. 3.1.2.2.!). Abb. 26a stellt die Hfs-Spektren der ersten und zweiten Oxidationsstufe des vom p-Terphenyl abgeleiteten Bisgalvinols 22a einander gegenüber. Mit 1.90 ± 0.05 MHz ist die Kopplungskonstante des Biradikals tatsächlich halb so groß wie jene der einfach oxidierten Spezies.

Wegen der dipolaren Wechselwirkung beider ungepaarter Elektronen sind die Hfs-Spektren von Bisgalvinoxylen oft schlecht aufgelöst und im Gegensatz zu denen der monoradikalischen Stufen stark temperaturabhängig. Aber selbst bei guter Auflösung überlappen sich die einzelnen Hfs-Komponenten noch so sehr, daß ihr Intensitätsverhältnis von der geforderten Binomialverteilung abweicht. Ein Maß für die Stärke der dipolaren Wechselwirkung ist der Nullfeldparameter D. Erreicht er Werte über 80 MHz, kann man bei Biradikalen nur noch mit einer unvollständig aufgelösten Hfs rechnen [11,18]. Im Extremfall erhält man dann völlig strukturlose Signale um B_o und schließlich gar keine meßbare Absorption mehr.

In der Diskussion der Glasspektren wird im folgenden die Abstandsbeziehung (26) verwendet. Zwar trifft die dieser Gleichung zugrunde liegende Vorstellung von Punkt-Dipolen, also lokalisierten Elektronen, auf Bisgalvinoxyle nicht zu, da die ungepaarte Spindichte in jeder Molekülhälfte weitgehend zu gleichen Teilen über die beiden Sauerstoffatome delokalisiert ist [18], aber von einer "vollständigen Delokalisation" im Sinne des Kapitels 3.1.2.4. kann man noch weniger sprechen. Immerhin sind bei den im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Bisgalvinoxylen die Bereiche der Delokalisation eindeutig voneinander getrennt, so daß die Anwendung von (26) eine gewisse Berechtigung erhält. In (26) stellt r dann den Abstand der Spindichteschwerpunkte dar, die man bei Galvinoxylen zweckmäßigerweise mit der Mitte der Verbindungslinie beider Sauerstoffatome einer Galvinoxylgruppe identifiziert. Eine vergleichende Wertung der

Anwendbarkeit des Punkt-Dipol-Modells soll im Kapitel 4.3.5.5. durchgeführt werden.

4.3.5.1. Galvinoxyle mit Naphthalinbrücke

Die radikalischen Stufen der isomeren Bisgalvinole 14a und 15a boten sich aus verschiedenen Gründen für EPR- und ENDOR-Untersuchungen an. Ähnlich wie in den Pyridinderivaten 10a und 11a besetzen die Galvinolreste bei 14a inäquivalente Brückenpositionen, so daß isomere Monogalvinoxyle denkbar sind, die sich in der Stellung von Galvinol- und Galvinoxylgruppe unterscheiden. Eine spektroskopische Aufklärung dieser Isomerie war bisher nicht möglich [11]. Außerdem kann man erwarten, daß ein Galvinoxylsubstituent in der Position 1 des Naphthalinrings (α-Stellung) wegen der großen Nähe des peri-ständigen Wasserstoffatoms sterisch gehindert ist. Die höhere Symmetrie des Biradikals 15e gegenüber der seines Isomeren 14e sollte sich im Glasspektrum bemerkbar machen.

Während die Hfs von 15d bei Zimmertemperatur dem normalen Quintett entspricht, erreicht das Spektrum des Monoradikals 14d die erwartete Form erst bei etwa 350 K (Abb. 27a), was auf Inäquivalenzen unter den Galvinoxyl-Ringprotonen hindeutet. Derartige Probleme lassen sich am besten mit Hilfe der ENDOR-Methode untersuchen. So konnte auf diese Weise z.B. festgestellt werden [32], daß im Gegensatz zu allen übrigen Galvinoxylen nur in Coppingers Radikal (1d) auch bei Temperaturen bis hinunter zu 180 K eine völlige Gleichwertigkeit der Galvinoxyl-Ringprotonen erhalten bleibt. Um weitere Informationen über 14d zu erhalten, wurde deshalb ein ENDOR-Spektrum aufgenommen. Wie Abb. 27b zeigt, lassen sich acht Protonensorten unterscheiden. Dabei muß man die vier großen Kopplungskonstanten von 4.10, 3.89, 3.45 bzw. 3.29 MHz Galvinoxyl-Ringprotonen zuordnen. Für die kleinste Kopplungskonstante (0.14 MHz) sind die Protonen der tert-Butylgruppen verantwortlich, und die restlichen drei Kopplungen (0.97, 0.67 bzw. 0.40 MHz) gehören zu Wasserstoffkernen der Naphthalinbrücke.

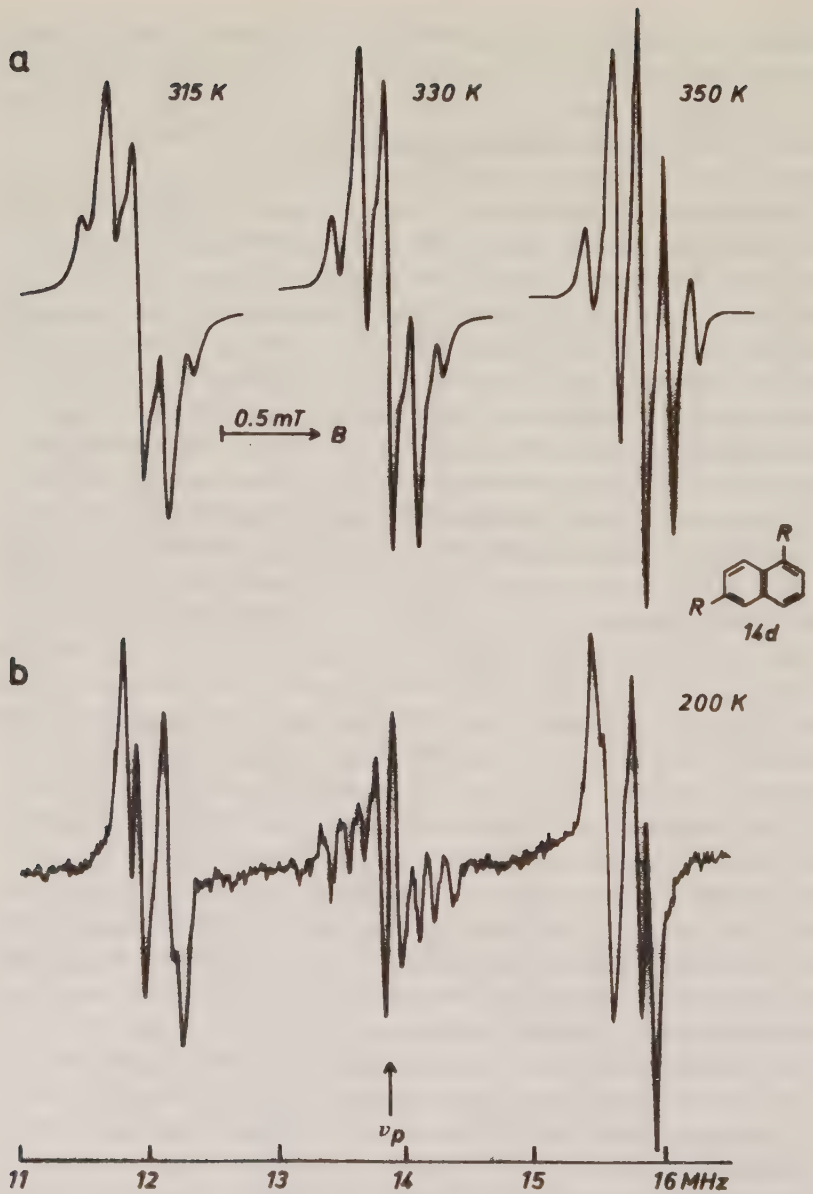


Abb. 27: a) Hfs-Spektren des Monoradikals 14d in Toluol bei verschiedenen Temperaturen, b) ENDOR-Spektrum von 14d in Toluol bei 200 K

Die Tatsache, daß man im ENDOR-Spektrum von 14d vier Kopplungskonstanten für die Galvinoxyl-Ringprotonen findet, erlaubt noch keine Rückschlüsse auf die Existenz zweier isomerer Monoradikale. Wie das Beispiel von 5d zeigt [80], können auch innerhalb einer einzigen Galvinoxylgruppe vier inäquivalente Ringprotonen vorliegen, wenn die sterische Hinderung genügend groß ist. Träfe dies ebenfalls für 14d zu, müßte man annehmen, daß die entsprechenden Kopplungen durch Protonen einer Galvinoxylgruppe in α-Stellung verursacht werden. Es ergäbe sich dann aber sofort die Frage, warum keine Beiträge aus Galvinoxylgruppen in der Position 6 zu beobachten sind. Zur Erklärung könnte man anführen, daß entweder eine zufällige Übereinstimmung von Kopplungskonstanten beider denkbarer Positionen die Linienzahl reduziere oder aber daß die Oxidation des Bisgalvinols 14a hauptsächlich, wenn nicht sogar ausschließlich, Radikale erzeuge, deren Spinträger in der Position 1 der Naphthalinbrücke lokalisiert sei. Die letztere Annahme wäre allerdings wenig einleuchtend. Ob das ENDOR-Spektrum in Abb. 27b einer einzigen Spezies oder einem Isomerengemisch zweier Radikale zugeschrieben werden muß, läßt sich wohl endgültig nur klären, wenn Spektren geeigneter Vergleichssubstanzen zur Verfügung stehen. Hierzu bieten sich vor allem Naphthaline an, die lediglich in α- oder β-Stellung einen Galvinoxylrest tragen, sonst aber unsubstituiert sind.

In Abb. 28 werden die Glasspektren der beiden Bisgalvinoxyle 14e und 15e einander gegenübergestellt. Wie erwartet macht sich die niedrigere Symmetrie von 14e bemerkbar, und man sieht im linken Spektrum eine Aufspaltung der xy-Hochfeldlinie. Durch Spektrensimulation wurde daraus ein E-Parameter von 6 $\pm$ 1 MHz ermittelt [32]. Die hohe Symmetrie des Glasspektrums von 15e läßt dagegen auf eine weitgehende Äquivalenz der moleküleigenen x- und y-Achse sowie einen sehr kleinen bzw. verschwindenden E-Wert schließen.

Für die D-Parameter der beiden Bisgalvinoxyle ergeben sich bei einer Fehlergrenze von $\pm$ 3 MHz die Werte 79 MHz (14e) und 34 MHz (15e), was nach (26) einem Abstand der Spindichteschwer-

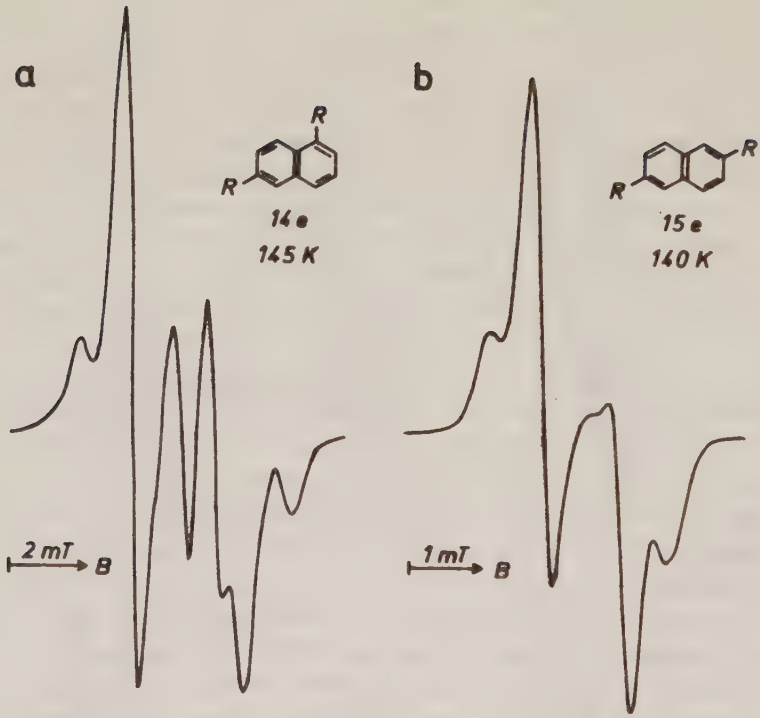


Abb. 28: a) Glasspektrum des 1,6-Naphthylenbisgalvinoxyls (14e) in Toluol bei 145 K, b) Glasspektrum des 2,6-Naphthylenbisgalvinoxyls (15e) in Toluol bei 140 K

punkte von 10.0 Å in 14e bzw. 13.2 Å in 15e entspricht. Existieren Molekülmodelle mit bekannten oder vorgegebenen Bindungslängen und -winkeln, lassen sich die theoretisch zu erwartenden Abstände r der Spindichteschwerpunkte auch graphisch ermitteln bzw. trigonometrisch berechnen (Siehe Kap. 4.3.5.5.!). Als Ergebnis einer solchen Rechnung erhält man im vorliegenden Fall r_{14e} (Mod.) = 11.3 Å und r_{15e} (Mod.) = 13.5 Å. Zwischen Experiment und Modellrechnung besteht also beim 2,6-Naphthylenbisgalvinoxyl (15e) eine recht befriedigende Übereinstimmung, während die betreffenden Werte für das isomere Bisgalvinoxyl 14e ohne erkennbaren Grund stark voneinander abweichen.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß man bei Biradikalen, deren D-Parameter 80 MHz übersteigt, nicht mehr mit einer vollständig aufgelösten Hfs rechnen kann. 14e liegt mit einem D-Wert von 79 MHz zwar am unteren Rand dieser Grenze, aber wie ein Vergleich mit dem Hfs-Spektrum von 15e zeigt (Abb. 29), macht sich die dipolare Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen bereits bemerkbar. Selbst bei 393 K zeigt das Spektrum von 14e nur sieben einander überlagernde Linien. Eine unvollständige Oxidation der Probe scheint ausgeschlossen zu sein, da mehrmals mit PbO_2 nachoxidiert wurde.

Abschließend soll im Zusammenhang mit den Naphthylenbisgalvinoxylen, speziell mit 15e, noch ein Versuch aus einer früheren Arbeit [67] erwähnt werden, der zum Ziel hatte, aus dem Bisbromid XIV durch Einwirken von Molekularsilber das dem Tschitschi-

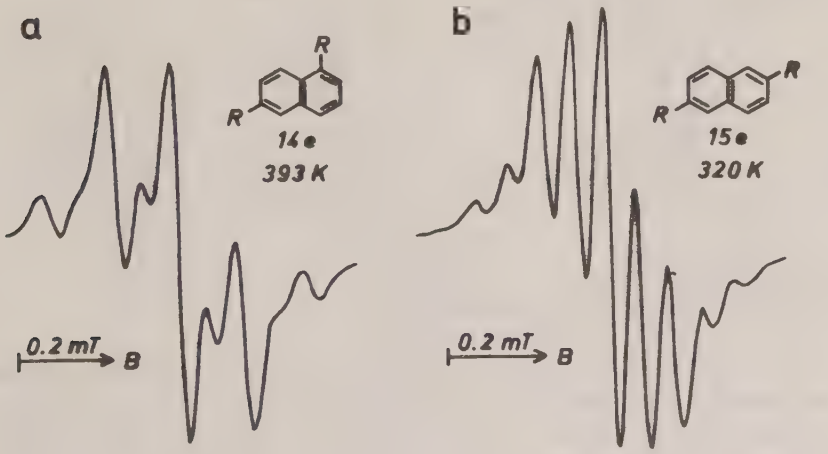
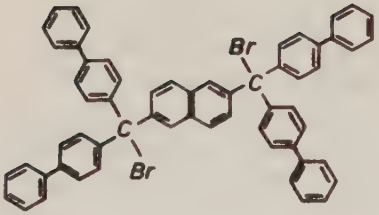
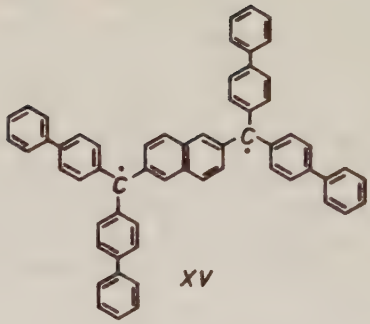


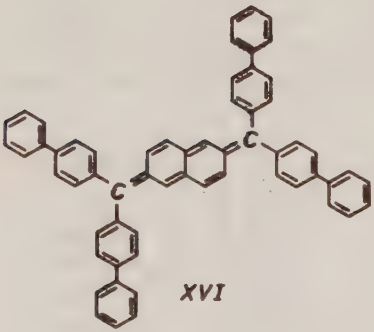
Abb. 29: EPR-Hfs-Spektren von a) 1,6-Naphthylenbisgalvinoxyl (14e) in Toluol bei 393 K und b) 2,6-Naphthylenbisgalvinoxyl (15e) in Toluol bei 320 K



XIV



XV



XVI

babinschen Kohlenwasserstoff ähnelnde Biradikal XV zu erzeugen. Die gewünschte Spezies XV ließ sich aber nicht nachweisen, denn statt des erhofften Triplettspektrums konnte man nur ein schwaches Dublettsignal beobachten. Die intensive Farbe der Lösung wurde daher der chinoiden Verbindung XVI zugeschrieben.

4.3.5.2. Sterisch gehinderte Galvinoxyle

Die strukturelle Verwandtschaft der Galvinoxyle 20d und 21d mit den Radikalen 5d bzw. 16d führt dazu, daß sich das spektroskopische Verhalten dieser vier Spezies in mancher Hinsicht ähnelt. Wie bei 16d [32] besteht die Hfs von 20d im Lösungsmittel Toluol bis hinauf zu Temperaturen um 380 K aus sieben Komponenten. Während sich jedoch der Hfs-Habitus von 16d auch bei weiterer Temperaturerhöhung nicht wesentlich verändert, laufen im Spektrum von 20d die zweite und dritte bzw. fünfte und sechste Linie zusammen, so daß bei 400 K nur noch ein Quintett beobachtet wird (Abb. 30). Wählt man als Lösungsmittel für 20d statt Tolu-

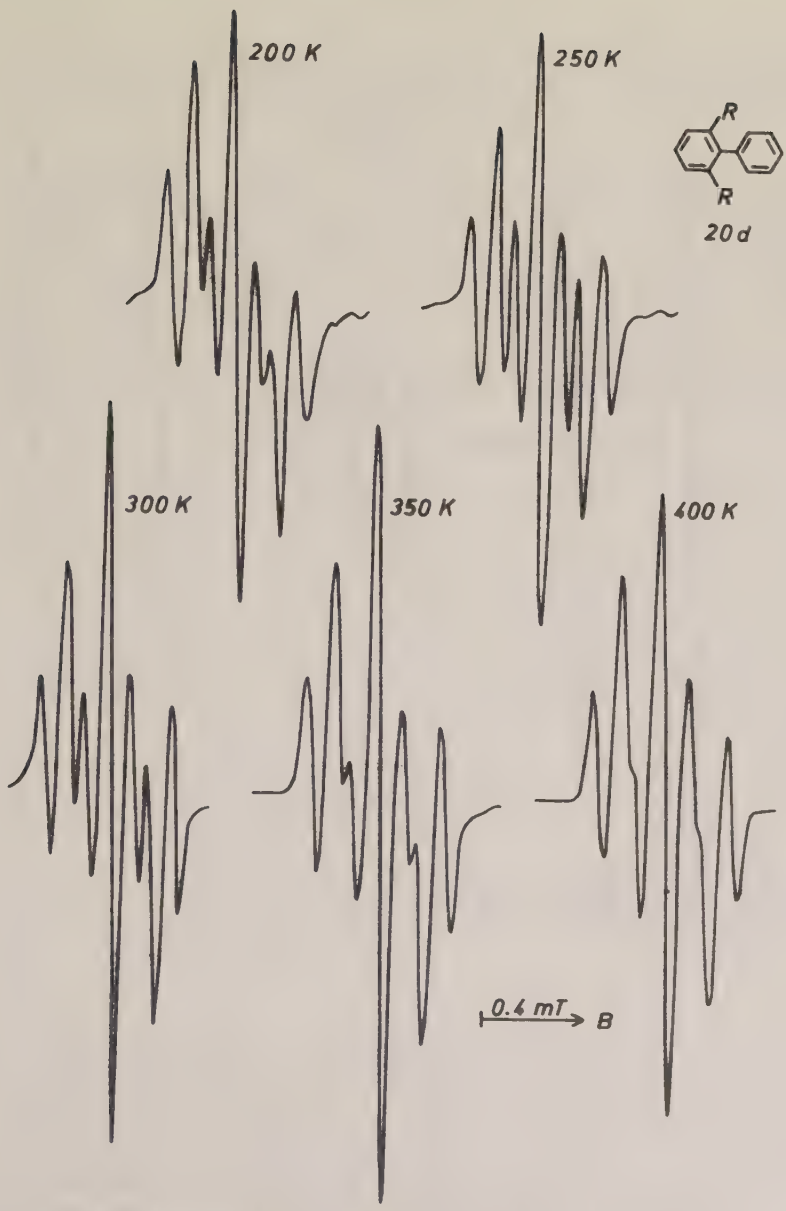


Abb. 30: EPR-Hfs-Spektren des Galvinoxyls 20d in Toluol bei verschiedenen Temperaturen

ol Mineralöl, tritt eine Koaleszenz bereits bei 350 K auf. Das Amplitudenverhältnis der Quintettkomponenten entspricht allerdings in beiden Fällen nicht der Binomialverteilung 1:4:6:4:1.

Abb. 31 zeigt das ENDOR-Spektrum des Galvinoxyls 20d. Man kann sieben Kopplungen unterscheiden, von denen die vier größten (4.39, 4.28, 2.79 und 2.65 MHz) den Galvinoxyl-Ringprotonen zuzuordnen sind. Die kleinen Kopplungen gehören zu Protonen der Brücke (0.60 und 0.33 MHz) bzw. der tert-Butylgruppen (0.14 MHz). Ebenso wie im Spektrum von 5d sind hier also bei tiefen Temperaturen sämtliche Ringprotonen einer Galvinoxylgruppe inäquivalent.

Um die relativen Vorzeichen der einzelnen Kopplungskonstanten zu bestimmen, wurde ein TRIPLE-Resonanzexperiment durchgeführt. Strahlt man jeweils den zur tiefsten bzw. höchsten ENDOR-Linie gehörenden NMR-Übergang sättigend ein, ergeben sich die in Abb. 32 dargestellten General-TRIPLE-Spektren. Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 3.4. haben zwei Kopplungen dann gleiches Vorzeichen, wenn die Amplituden ihrer Tieffeldlinien in Abb. 32a kleiner sind als in Abb. 32b. Die Amplituden der Hochfeldlinien müssen sich genau umgekehrt verhalten. Man kann der Abb. 32 also entnehmen, daß die Kopplungskonstanten der Galvinoxyl-Ringprotonen sowie der tert-Butylprotonen gleiches Vorzeichen besitzen, während die drittkleinste Kopplung im Spektrum demgegenüber ein umgekehrtes Vorzeichen aufweist. Das relative Vorzeichen der zweitkleinsten Kopplung läßt sich nicht eindeutig bestimmen.

Sollen auch die absoluten Vorzeichen der Kopplungsparameter festgelegt werden, muß das Vorzeichen mindestens einer Kopplung bekannt sein. In Analogie zu NMR-Untersuchungen an Coppingers Radikal (1d) [81] darf man wohl von einer positiven Kopplungskonstante für die Galvinoxyl-Ringprotonen ausgehen, so daß sich den sieben Linienpaaren im ENDOR-Spektrum von 20d fünf Kopplungen mit positivem und eine Kopplung mit negativem Vorzeichen zuordnen lassen. Auch aus MO-Betrachtungen kann man eine posi-

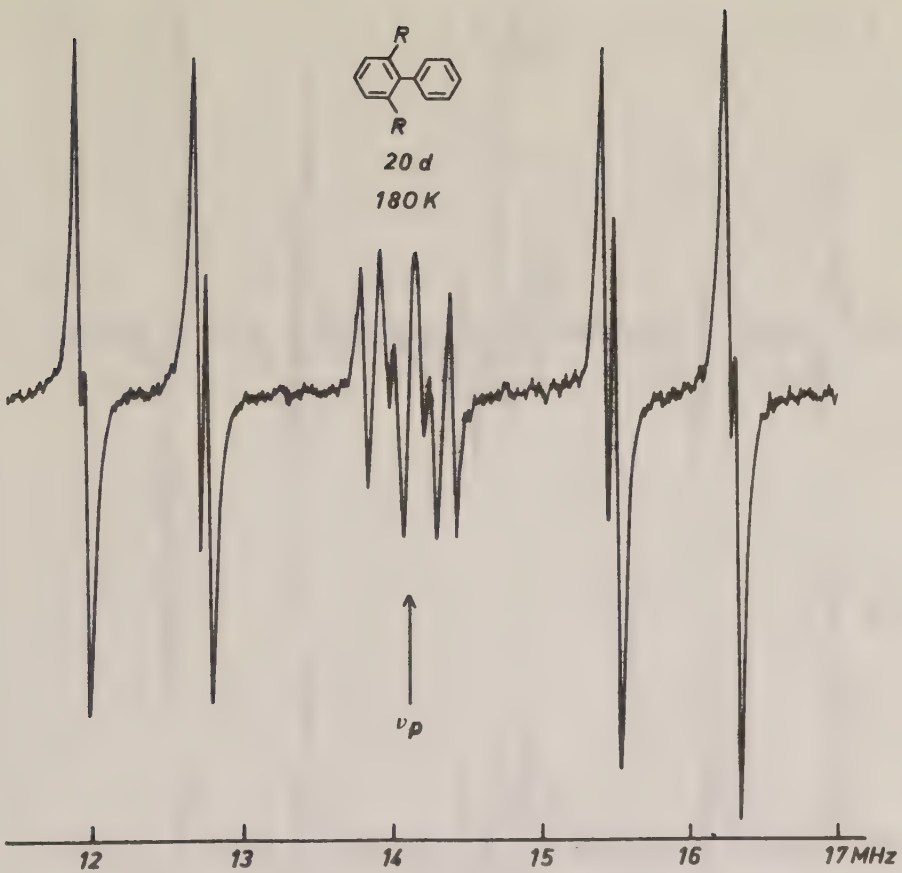


Abb. 31: ENDOR-Spektrum von 20d in Toluol bei 180 K

tive Kopplung ableiten. Eine McLachlan-Rechnung ergibt nämlich negative Spinpopulationen für Kohlenstoffzentren, die sich in einer zu den Phenoxyl-Sauerstoffatomen m-ständigen Ringposition befinden [82], und daraus folgt gemäß der McConnell-Beziehung (14) eine positive Kopplungskonstante für Protonen, die an solche Zentren gebunden sind.

Im Gegensatz zu 20d zeigt das vom m-Terphenyl abgeleitete Gal-

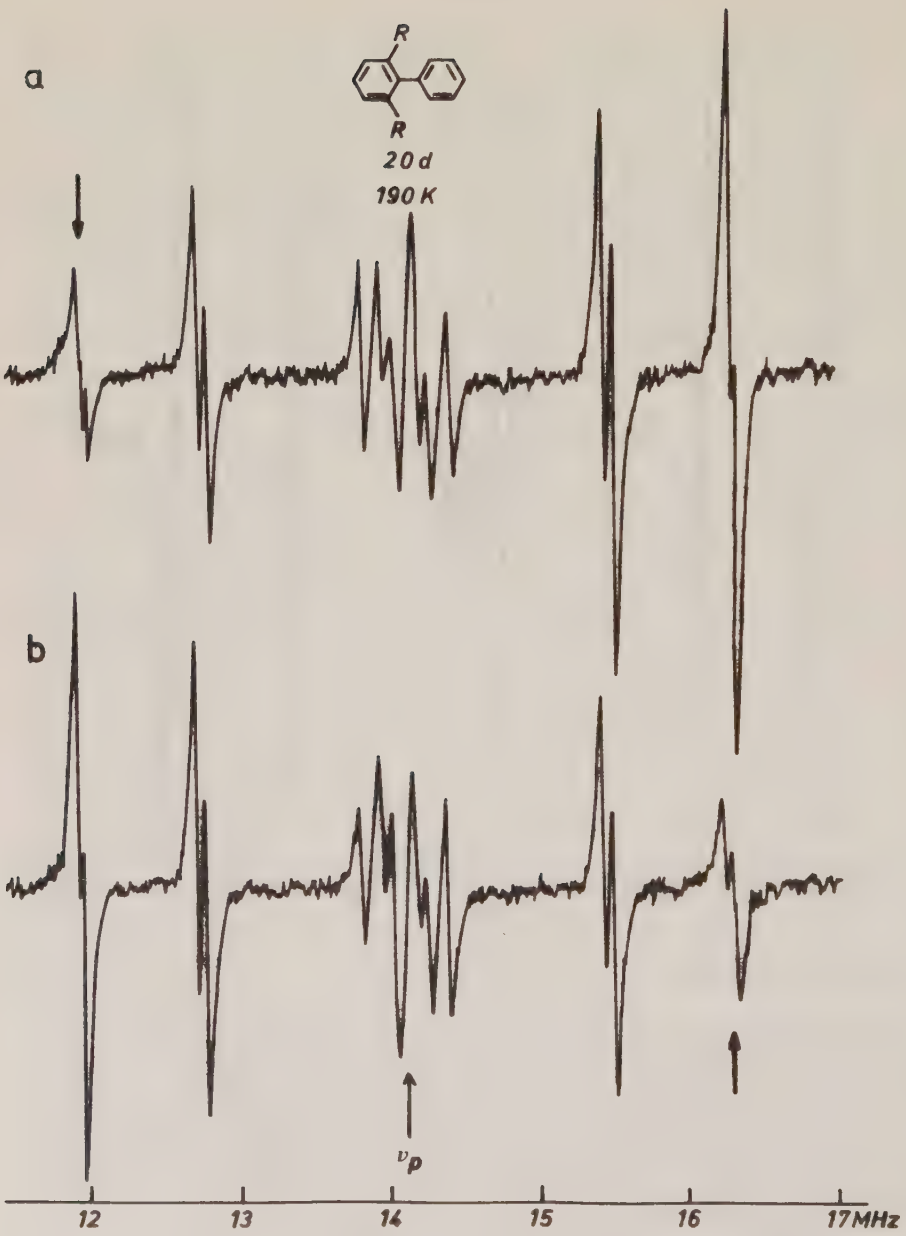


Abb. 32: General-TRIPLE-Spektren von 20d in Toluol bei 190 K; a) Pumpfrequenz 11.91 MHz, b) Pumpfrequenz 16.30 MHz

vinoxyl 21d zwischen 180 und 300 K stets die normale Hyperfeinstruktur aus fünf Linien, wenn auch das Intensitätsverhältnis der jeweiligen Komponenten nicht die von der Binomialverteilung geforderten Werte erreicht (Abb. 33). Um so überraschender fällt das ENDOR-Spektrum von 21d aus (Abb. 34), denn in den Frequenzbereichen, in denen man üblicherweise die Signale der Galvinoxyl-Ringprotonen findet, lassen sich acht Linienpaare unterscheiden[+]. Da es innerhalb einer Galvinoxylgruppe jedoch höchstens vier inäquivalente Ringprotonen geben kann, muß man annehmen, daß im vorliegenden Fall an zwei verschiedenen Radikalspezies spektroskopiert wurde. Weitere Untersuchungen stützen diese Vermutung und liefern zusätzliche Anhaltspunkte.

Betrachtet man z.B. in den beiden TRIPLE-Spektren der Abb. 35 ausschließlich die oben erwähnten acht Linienpaare, so stellt man fest, daß sich beim Pumpen eines der zur größten Kopplung gehörenden NMR-Übergänge zwar die Amplituden der beiden äußersten und innersten Linienpaare merklich ändern, daß aber die Amplituden der vier mittleren Linienpaare praktisch unbeeinflußt bleiben. Aus diesem Grund sollen die vier erstgenannten Linienpaare einer "Spezies A" und die vier letztgenannten einer "Spezies B" zugeordnet werden. Bei den drei kleineren Kopplungen, deren Signale in der Nähe der freien Protonenfrequenz liegen, macht sich die Existenz zweier Radikalspezies nicht bemerkbar. Möglicherweise sind die Unterschiede zwischen den betreffenden Kopplungskonstanten zu gering, um noch aufgelöst werden zu können. Zur "Spezies A" scheinen insgesamt sieben Kopplungen zu gehören, von denen fünf, ebenso wie beim Galvinoxyl 20d, ein positives Vorzeichen aufweisen (+4.32, +4.20, +2.98, +2.80 und +0.14 MHz). Es sind dies wieder die Kopplungen von Protonen der Galvinoxylringe und der tert-Butylgruppen. Den fünf positiven Werten steht das negative Vorzeichen der drittkleinsten Kopplung (-0.54 MHz) gegenüber, während sich das Vorzeichen der mit 0.37 MHz zweitkleinsten Kopplung auch hier

---

[+] Die Mehrfachresonanzuntersuchungen am Galvinoxyl 21d wurden von B.Kirste durchgeführt.

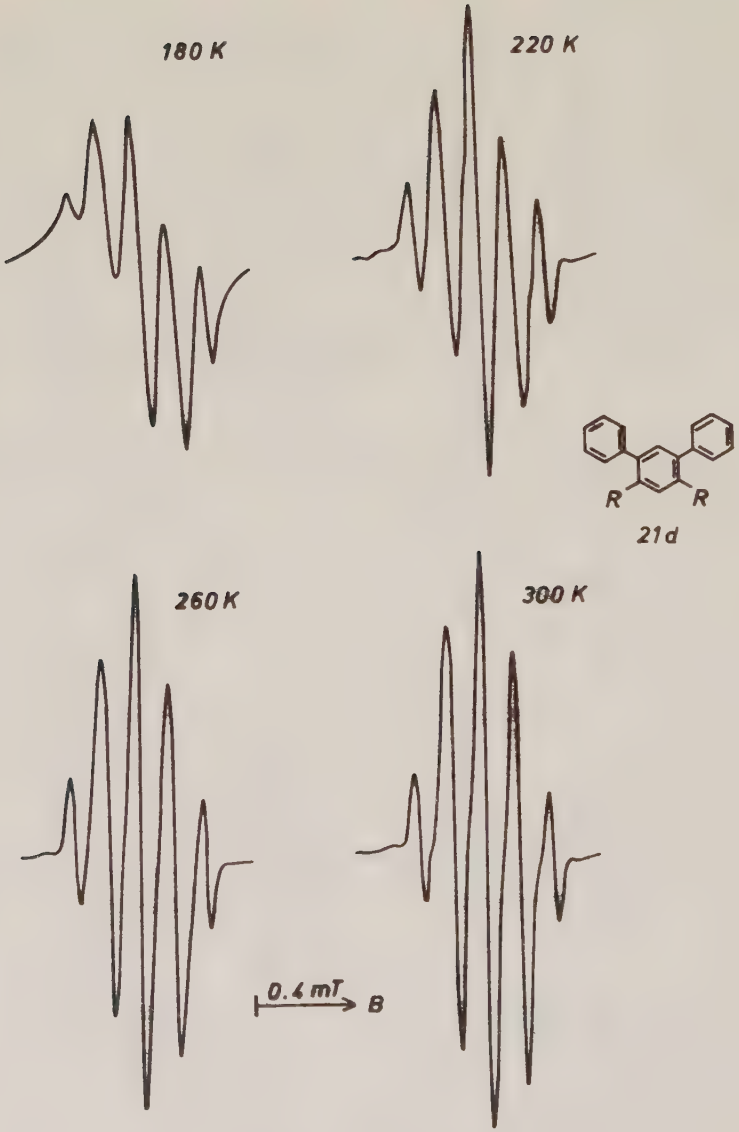


Abb. 33: EPR-Hfs-Spektren des Galvinoxyls 21d in Toluol bei verschiedenen Temperaturen

nicht eindeutig bestimmen läßt. In den beiden TRIPLE-Spektren der Abb. 35 ist nämlich der Einfluß der jeweiligen Pumpfrequenz auf die Signalamplitude der zur Kopplung von 0.37 MHz gehörenden Linien nicht größer als auf die Intensität jener vier Linienpaare, die der "Spezies B" zugerechnet wurden. Trotzdem kann man annehmen, daß die zweitkleinste Kopplung mindestens zum Teil auf Protonen der "Spezies A" zurückgeht (s.u.!). Aus dem TRIPLE-Experiment am Galvinoxyl 21d waren Vorzeichen für die

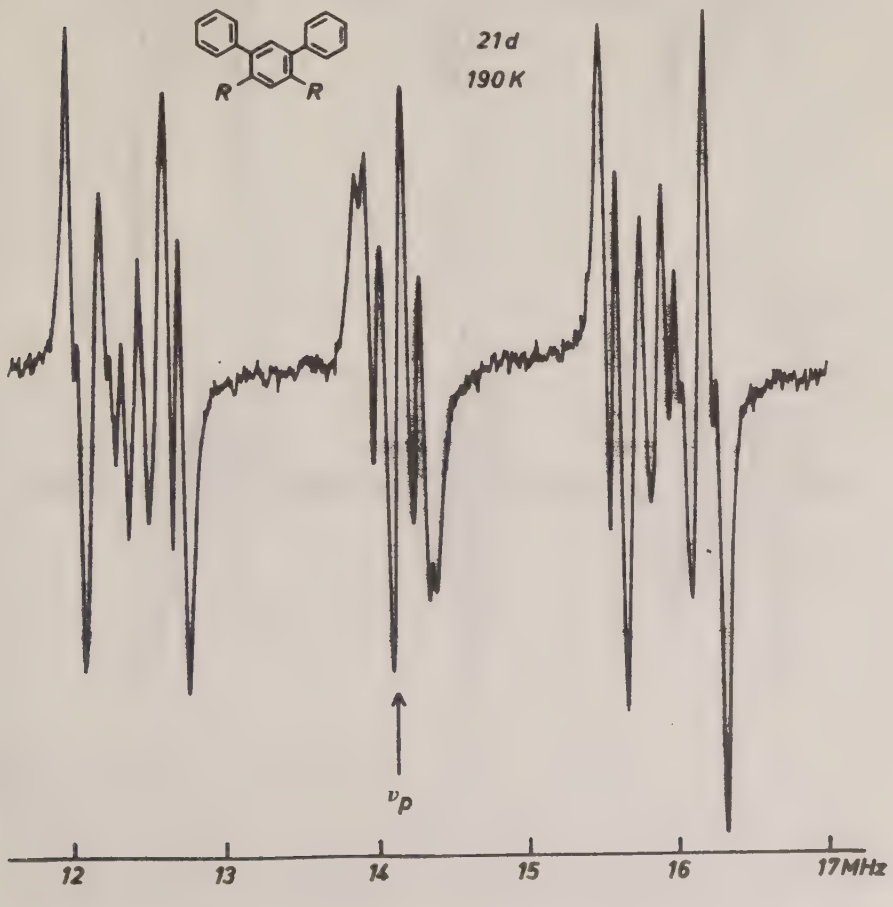


Abb. 34: ENDOR-Spektrum des Galvinoxyls 21d in Toluol bei 190 K

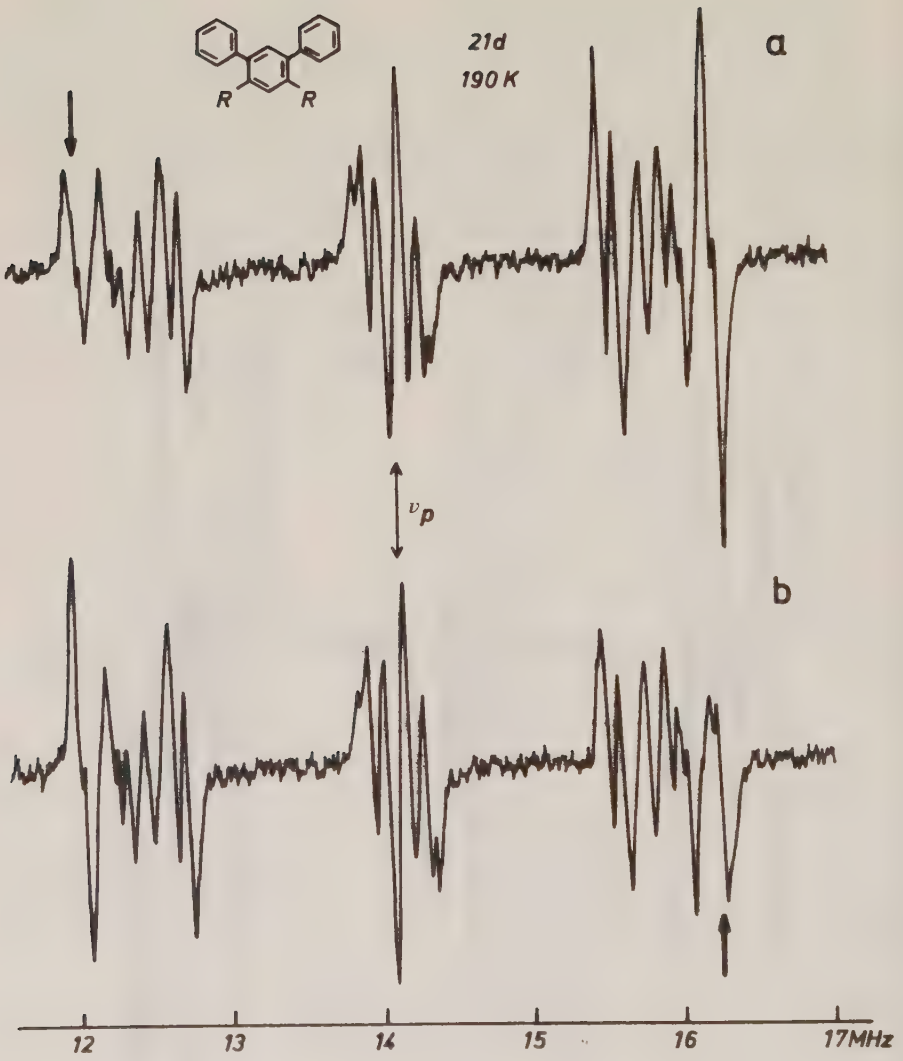


Abb. 35: General-TRIPLE-Spektren von 21d in Toluol bei 190 K; a) Pumpfrequenz 11.95 MHz, b) Pumpfrequenz 16.27 MHz

vier Kopplungen der "Spezies B" (3.86, 3.75, 3.60 und 3.33 MHz) nicht zugänglich. Sollten diese Kopplungen durch Galvinoxyl-Ringprotonen verursacht werden, wäre ihr Vorzeichen positiv.

In Kapitel 3.3. wurde erwähnt, daß sich mit Hilfe der ENDOR-induzierten EPR überlagerte Spektren unterschiedlicher Radikalspezies voneinander trennen lassen. Abb. 36 zeigt die EIE-Spektren der beiden mutmaßlichen Spezies des Galvinoxyls 21d. Diese Spektren ergaben sich, wenn man die NMR-Frequenz auf der Spitze einer der jeweiligen Spezies zugeordneten ENDOR-Linie justierte und einen Sweep des Magnetfelds durchführte. Man sieht, daß sich die EIE-Spektren durchaus unterscheiden. Während die EPR-Signalintensität in Abb. 36b bei einigen Feldstärken auf Null oder annähernd Null absinkt, sind ihre Werte in Abb. 36a auch zwischen den EIE-Maxima deutlich von Null verschieden. Andererseits gibt es aber auch Gemeinsamkeiten, denn beide Spektren bestehen aus fünf Linien, was auf jeweils vier äquivalente bzw. nahezu äquivalente Protonen hindeutet. Es bestätigt sich, daß 21d keine einheitliche Verbindung darstellt, sondern daß vielmehr zwei Radikalspezies existieren, die allerdings eine große strukturelle Ähnlichkeit aufweisen. Wahrschein-

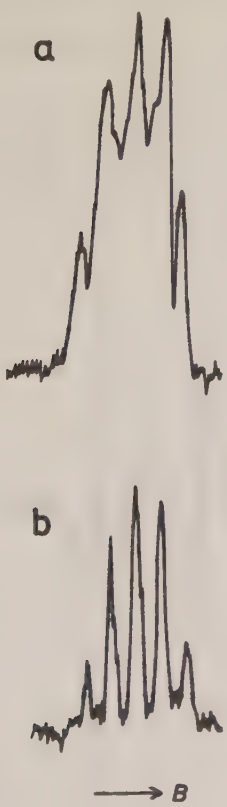


Abb. 36: EIE-Spektren der "Spezies A und B" des Radikals 21d; a) "Spezies A", Pumpfrequenz 16.18 MHz (obere Spitze der zweitäußersten Hochfeldlinie in Abb. 34) und b) "Spezies B", Pumpfrequenz 16.08 MHz (untere Spitze der drittäußersten Hochfeldlinie in Abb. 34)

lich handelt es sich dabei um isomere Galvinoxyle.

Wählt man zur Aufnahme des ENDOR-Spektrums von 21d eine Magnetfeldstärke, die einem EIE-Minimum in Abb. 36b entspricht, werden die ENDOR-Linien der "Spezies B" fast völlig unterdrückt, und man erhält ein Spektrum, in dem die Signale der "Spezies A" dominieren (Abb. 37). Da dieses Spektrum aus sieben Linienpaaren besteht, wird die Richtigkeit der oben getroffenen Kopplungszuordnung bestätigt.

Bei den EPR- und ENDOR-Untersuchungen am Galvinoxyl 21d findet man Parallelen zu Ergebnissen aus Kapitel 4.3.4. Dort waren un-

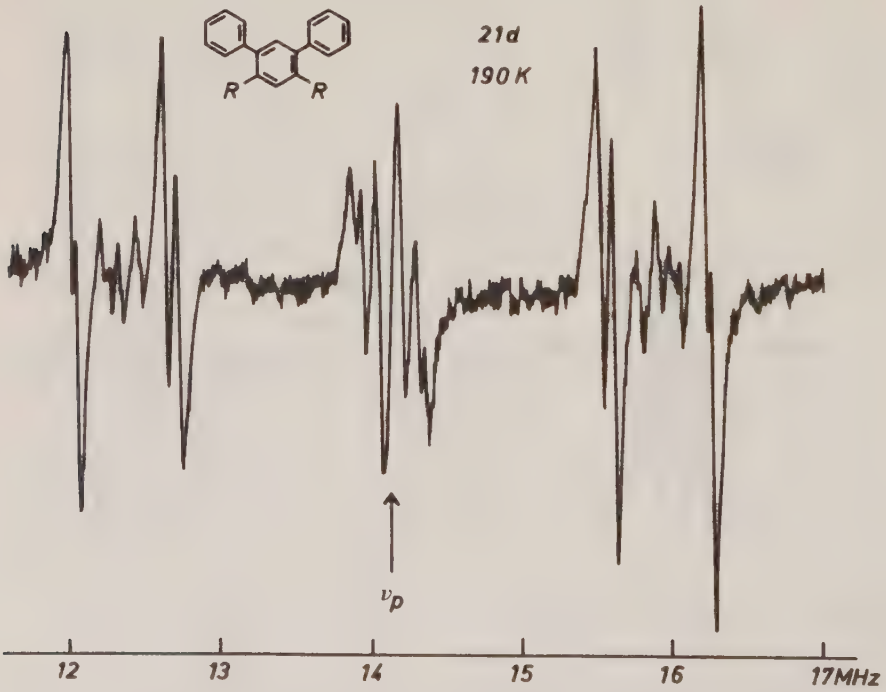


Abb. 37: ENDOR-Spektrum der "Spezies A" des Galvinoxyls 21d in Toluol bei 190 K; die Magnetfeldstärke entspricht einem EIE-Minimum der "Spezies B" (Vgl. Abb. 36b!).

ter anderem die NMR-Spektren des Bisgalvinols 21a und seiner Anionen 21b diskutiert worden. Es hatte sich gezeigt, daß auch das vermeintlich einheitliche 21a in Wirklichkeit aus einem Gemisch zweier Komponenten besteht. Die Bildung der beiden Radikalspezies auf der Stufe des Monogalvinoxyls 21d ist daher aufgrund dieser Verhältnisse wahrscheinlich bereits vorprogrammiert und keine Folge eines besonderen Oxidationseffektes.

In Abb. 38 sieht man die Glasspektren der Biradikale 20e und 21e. Dabei zeichnet sich das Spektrum von 20e gegenüber demjenigen des Bisgalvinoxyls 21e durch die niedrigere Symmetrie aus und zeigt eine Aufspaltung der xy-Hochfeldlinie. Weitere Unterschiede ergeben sich aus der Größe des jeweiligen D-Parameters. Während man für 20e einen D-Wert von 86 MHz findet, erhält man

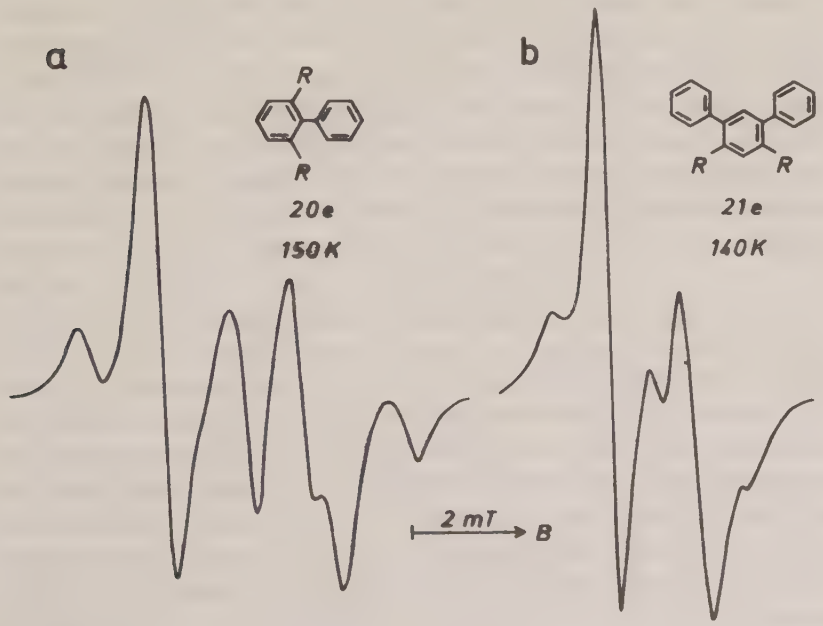


Abb. 38: a) Glasspektrum des 2,6-Biphenylylenbisgalvinoxyls (20e) in Toluol bei 150 K, b) Glasspektrum des 4',6'-m-Terphenylylenbisgalvinoxyls (21e) in Toluol bei 140 K

für 21e nur D = 49 MHz. Hinweise auf die Existenz verschiedener Radikalspezies lassen sich dem Glasspektrum von 21e nicht entnehmen.

Bereits bei den Naphthalinabkömmlingen 14e und 15e war die enge Beziehung zwischen der Größe des Nullfeldparameters D und dem Habitus der Hyperfeinstruktur deutlich geworden. Es ist daher nicht verwunderlich, daß das "Hfs"-Spektrum des Biradikals 20e angesichts eines D-Wertes von 86 MHz nur noch aus einem unstrukturierten Signal um B_0 besteht, welches den Namen Hyperfeinstruktur nicht mehr verdient. Im Hfs-Spektrum von 21e beobachtet man demgegenüber das erwartete, aufgelöste Muster aus neun Linien.

Vergleicht man den für 20e ermittelten D-Parameter mit dem des unsubstituierten Bisgalvinoxyls 8e (D = 61 MHz [13]), so folgt daraus gemäß der Abstandsbeziehung (26), daß die Spindichteschwerpunkte in 20e näher beieinander liegen als in 8e. Da jedoch ein Phenylring als Substituent zwischen zwei Galvinoxylgruppen sicherlich mehr Raum beansprucht als ein Proton, hätte man eher mit dem umgekehrten Ergebnis gerechnet. Eine befriedigende Erklärung für den vorliegenden Befund steht noch aus.

4.3.5.3. Galvinoxyle mit p-Terphenyl- und Diphenylalkanbrücke

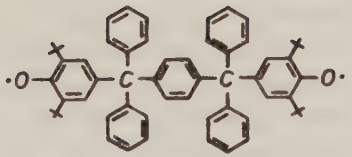
Will man den Einfluß zweier benachbarter Radikalzentren eines Moleküls aufeinander schwächen, so hat man die Möglichkeit, ihren gegenseitigen Abstand, etwa durch Einschieben von Polyphenylbrücken oder α,ω-Diphenylalkan- bzw. Polymethylengruppen, zu vergrößern. Die letzteren beiden Varianten sind vor allem dann zu empfehlen, wenn sich über die Polyphenylbrücke ein chinoides System ausbilden kann und auf diese Weise diamagnetische Produkte entstehen.

Da sowohl skalare als auch dipolare Wechselwirkungen zwischen ungepaarten Elektronen von der gegenseitigen Entfernung abhängen, wäre es von großem Interesse festzustellen, wie sich die

Hfs- und Glasspektren bestimmter Biradikalklassen angesichts einer Variation des Spinabstandes verhalten. Insbesondere bei Radikalen des Bistriphenylmethyl-Typs blieben jedoch die Untersuchungsergebnisse über längere Zeit hinweg vergleichsweise bescheiden [83,84]. Einmal erschwerte die große Komplexität der Hfs-Spektren eine Analyse, und andererseits war oft nicht sichergestellt, daß auch tatsächlich die gewünschte biradikalische Stufe vorlag. Für Tschitschibabins Kohlenwasserstoff konnten z.B. daraus resultierende Unstimmigkeiten erst mit Hilfe der ENDOR-Technik aufgeklärt werden [85].

Nach der Synthese von Spinträgern, die eine stärkere Lokalisation der ungepaarten Elektronen bewirkten und damit einfachere Spektren zur Folge hatten, erhielt man leichter zugängliche Informationen über längerkettige Zweispinsysteme. Zu diesen neuen Verbindungen gehörten neben Verdazyl- [86,87] und Pyridinylradikalen [88,89] hauptsächlich Bisnitroxide [28-30,35,90] mit Piperidinoxyl- oder Pyrrolinoxylgruppen. Am Beispiel einiger Bisnitroxide war in Kapitel 3.1.2.2. gezeigt worden, daß charakteristische Veränderungen des Hfs-Spektrums den Übergang zwischen Zuständen starker und schwacher skalarer Austauschwechselwirkung begleiten. Es war die Frage, ob ähnliche Verhältnisse auch bei den Bisgalvinoxylen beobachtet werden könnten.

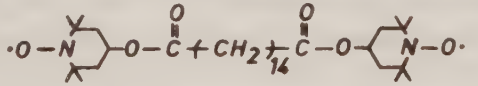
Zunächst mußte man mit komplizierteren Spektren rechnen, da bei den Bisgalvinoxylen der Zustand starker Wechselwirkung ($|J| \gg |a|$) durch eine Hyperfeinstruktur aus neun Linien gekennzeichnet ist, während man für den Fall einer schwachen Austauschwechselwirkung ($|J| \ll |a|$) fünf Hfs-Komponenten erwartet. Trotz dieser Erschwernisse, und obwohl die Kopplungsparameter a_H der Galvinoxyl-Ringprotonen um etwa eine Größenordnung kleiner sind als die Stickstoffkopplung a_N bei den Nitroxiden, erschienen Untersuchungen über das Verhältnis zwischen a und J an Bisgalvinoxylen mit längerer Brücke aussichtsreich, da bekannt war, daß die Hyperfeinstruktur des galvinoxylähnlichen Bisphenoxyls XVII nur aus drei Linien besteht [91]. In dieser Verbindung ist der Fall $|J| \ll |a|$ also bereits realisiert, denn bei einer starken skala-



XVII

ren Wechselwirkung müßten fünf Hfs-Komponenten auftreten. Für den Abstand der beiden Sauerstoffatome in XVII ergibt eine Berechnung konformationsabhängige Werte zwischen 9.6 und 14.3 Å, d.h. keine größere Entfernung als für die Spindichteschwerpunkte im diphenylmethanverbrückten Bisgalvinoxyl 24e mit 14.2 Å [+].

Trotz dieser Voraussetzungen zeigen die sechs Spektren der Bisgalvinoxyle 22e-27e bei 340 K jeweils eine gut aufgelöste Hyperfeinstruktur aus neun Linien, so daß selbst beim Diphenyloctanderivat 27e unter diesen Bedingungen die Austauschenergie J noch erheblich größer sein muß als die Protonenkopplung von knapp 4 MHz. Einer graphischen Darstellung in Lit. [90] kann man



XVIII

entnehmen, daß für das Bisnitroxid XVIII die Austauschfrequenz bei einer Temperatur von ca. 330 K in DMSO etwa 12-13 MHz und in Ethanol etwa 22 MHz beträgt. Als maximale Kettenlänge, bei der sich noch ein intramolekularer Spin-Spin-Austausch feststellen läßt, geben die Autoren in der gleichen Literaturstelle für Kohlenwasserstoffbrücken in Bisnitroxiden 25-30 Atome an.

In Kapitel 3.1.2.2. war darauf hingewiesen worden, daß Konformationsänderungen in Biradikalen die Größe der Austauschenergie J und damit den Habitus einer Hyperfeinstruktur beeinflussen können. Als Folge erhält man Spektren, die bei hoher Temperatur den Zustand starker und bei tiefer Temperatur den Zustand schwacher Austauschwechselwirkung widerspiegeln [29]. Unter diesem Gesichtspunkt wurde auch die Temperaturabhängigkeit der

---

[+] Zur Berechnung von Abständen in Molekülmodellen siehe Kap. 4.3.5.5.!

Galvinoxyl-Hfs untersucht. Da sich unter gleichen Bedingungen aufgenommene Spektren der vier Bisgalvinoxyle 24e-27e kaum unterscheiden, ist in Abb. 39 die Hyperfeinstruktur von 26e stellvertretend für die Gruppe der 4,4'-disubstituierten Diphenylalkane den entsprechenden Spektren des p-Terphenylylenbisgalvinoxyls 22e gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß in den Spektren der Diphenylalkanverbindung 26e trotz wachsender Linienbreiten und abnehmender Auflösung bis hinunter zu Temperaturen von etwa 220 K die Neun-Komponenten-Struktur zumindest im zentralen Spektrenteil erhalten bleibt. Gleichzeitig wird aber deutlich, daß sich mit sinkender Temperatur die Intensitäten der vierten bzw. sechsten Hfs-Komponente überproportional verringern, wodurch die betreffenden Linien zwischen ihren Nachbarn drei und fünf bzw. fünf und sieben immer weiter zurücktreten, bis sie schließlich bei 190 K nicht mehr zu beobachten sind. Die Spektren des p-Terphenylylenbisgalvinoxyls 22e weisen dagegen eine andere Tendenz auf. In ihnen nimmt die Intensität der fünften Hfs-Komponente relativ stark ab, während man die vierte und sechste Linie auch bei 190 K noch ohne Schwierigkeiten erkennt.

Vielleicht handelt es sich also beim letzten Spektrum von 26e um den durch fünf Hfs-Linien charakterisierten Grenzfall schwacher skalarer Austauschwechselwirkung. Wie jedoch ein Vergleich mit der Hyperfeinstruktur des Monoradikals 26d zeigt (Abb. 40), läßt sich eine endgültige Entscheidung darüber nicht treffen. Zwar kann der Linienbreitenunterschied beider Spektren ausschließlich eine Folge der dipolaren Elektronenwechselwirkung im Zweispinsystem sein, aber es ist auch möglich, daß die dipolare Verbreiterung der Spektrenkomponenten lediglich eine unaufgelöste Neun-Linien-Hfs überdeckt.

Wurden in der Vergangenheit an Biradikalen mit längeren Brücken EPR-Untersuchungen in glasartiger Matrix durchgeführt, so beschränkte man sich in der Regel darauf, festzustellen, ob ein Spektrum mit Tripletthabitus registriert werden konnte, und bestimmte gegebenenfalls die Nullfeldparameter. Aus der Größe

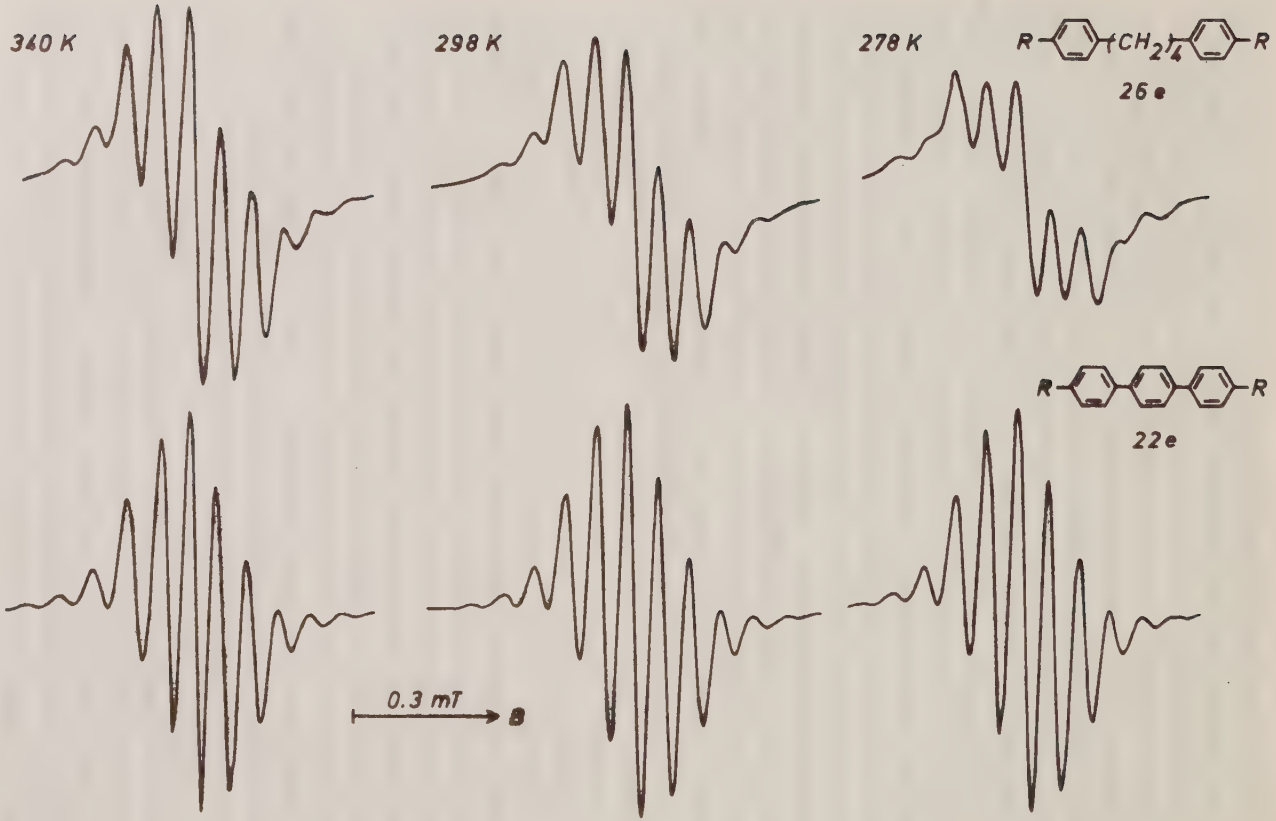


Abb. 39

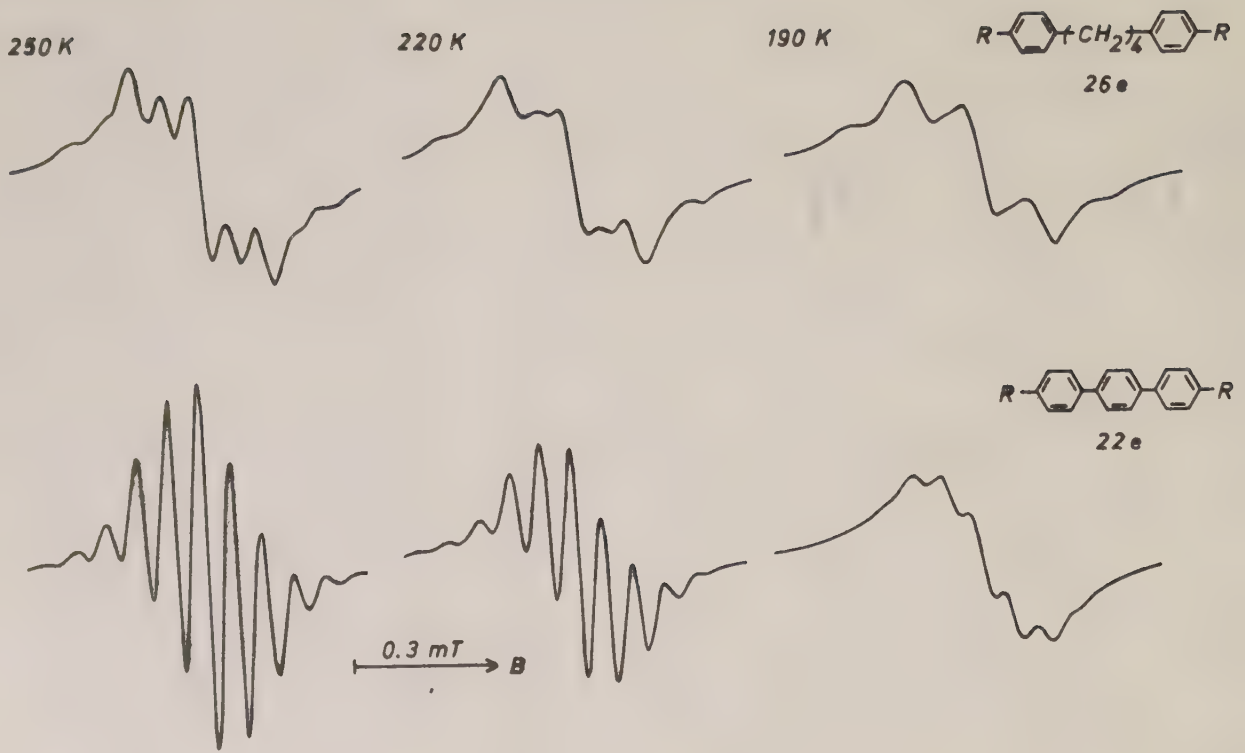


Abb. 39: Vergleich der EPR-Hfs-Spektren des Bisgalvinoxyls 26e und des p-Terphenylylenbisgalvinoxyls 22e in Toluol bei sechs Temperaturen

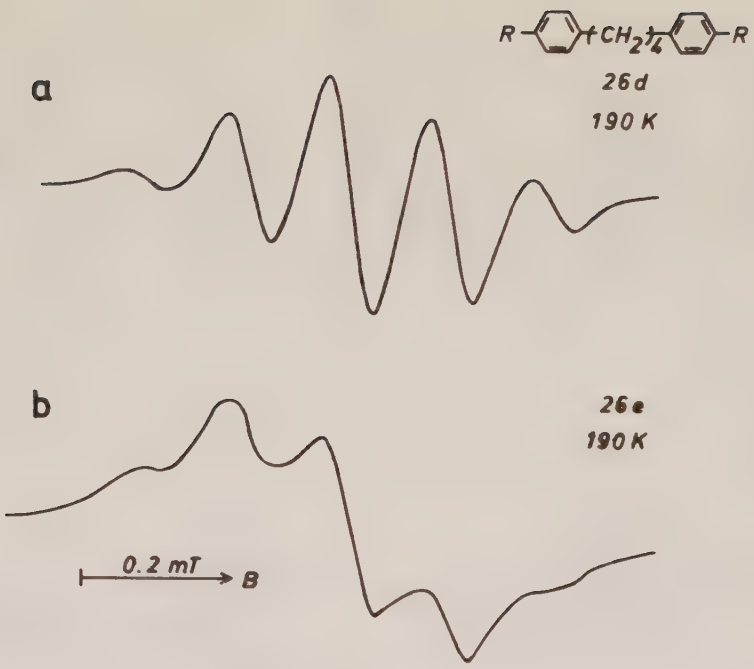
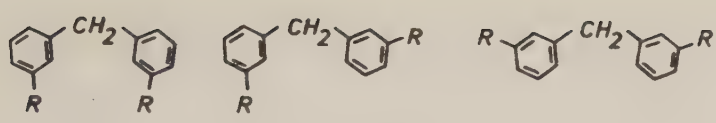


Abb. 40: EPR-Hfs-Spektren in Toluol bei 190 K; a) Monogalvinoxyl 26d, b) Bisgalvinoxyl 26e

einer etwaigen Nullfeldaufspaltung zog man dann Rückschlüsse auf Spinabstände und Molekülkonformationen [60,87-89]. Mit dieser Methode kann man über die Bisgalvinoxyle 22e-27e nur wenige Informationen erhalten, denn lediglich das vom 3,3'-disubstituierten Diphenylmethan abgeleitete 23e liefert ein gut aufgelöstes Triplettspektrum (Abb. 41). Der Abstand der z-Komponenten entspricht einem D-Parameter von 41 MHz, woraus sich wiederum nach (26) berechnen läßt, daß die Spindichteschwerpunkte 12.4 Å voneinander entfernt sind. Aus der Vielzahl möglicher Konformationen im System 23e sollen hier nur drei besonders ausgezeichnete angeführt werden. Für sie ergeben sich aus Molekülmodellen (Vgl. Kap. 4.3.5.5.!) die Abstände r_A = 3.7 Å, r_B = 12.5 Å und r_C = 15.2 Å. Setzt man die Anwendbarkeit der Beziehung (26)



voraus, so kann man aus dem experimentellen Befund schließen, daß der größte Teil der Moleküle von 23e in einer der Struktur B ähnlichen Konformation vorliegt. Zu vergleichbaren Ergebnissen kam es in einer früheren Arbeit [67], die sich unter anderem mit vom 3,3'-disubstituierten Diphenylmethan abgeleiteten Kohlenwasserstoffradikalen beschäftigte (Vgl. Kap. 4.3.5.5.!).

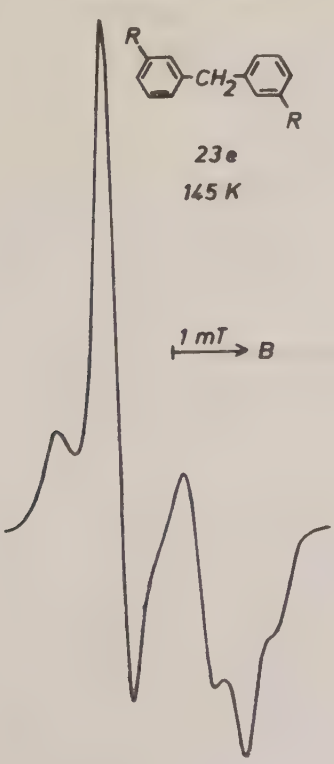


Abb. 41: Glasspektrum des Bisgalvinoxyls 23e in Toluol bei 145 K

Obwohl sich auch in den Glasspektren der Verbindungen 24e und 25e eine Nullfeldaufspaltung bemerkbar macht (Abb. 42), ist es nur noch im Fall des 4,4'-Diphenylmethanderivats 24e möglich, den D-Parameter mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Das Spektrum von 24e besteht zwar lediglich aus den unaufgelösten xy-Linien, aber unter solchen Bedingungen kann man gemäß (19) den D-Wert auch als Differenz der xy-Resonanzfeldstärken erhalten. In Abb. 42 wurde die Lage dieser Resonanzfeldstärken analog einem in Lit. [37] angegebenen Verfahren festgelegt. Daraus ergibt sich der Nullfeldparameter $D_{xy} = 27$ MHz, was einem Abstand der Spindichteschwerpunkte von 14.2 Å entspricht. Dieser Wert ist iden-

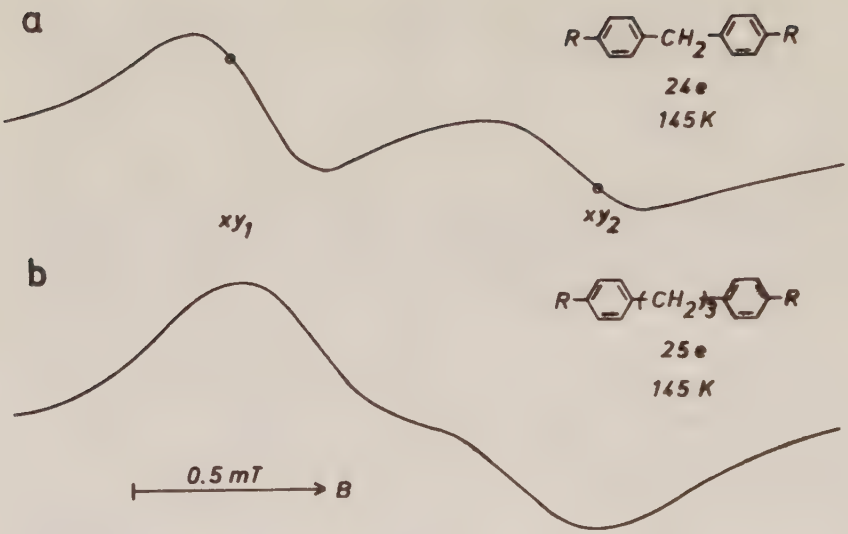


Abb. 42: Glasspektren der Bisgalvinoxyle 24e (a) und 25e (b) in Toluol bei 145 K

tisch mit jenem, den trigonometrische Berechnungen anhand bekannter Bindungslängen und -winkel für 24e liefern (Vgl. Kap. 4.3.5.5.!). Man findet hier also eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment.

Da der Parameter D nach Beziehung (26) umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Elektronenabstands r ist, wird die Nullfeldaufspaltung bei genügend großer Entfernung der Spins schließlich so klein, daß sie unter der Linienbreite des EPR-Signals verschwindet. Verlängert man jedoch eine flexible Brükke, die zwei Spinträger miteinander verknüpft, wächst mit zunehmender Brückenlänge auch die Zahl der Konformationen, in denen der Abstand der ungepaarten Elektronen kleiner ist, als man für eine maximal ausgedehnte Kette erwartet. Im Extremfall kann sich ein derartiges Molekül so stark falten, daß die dipolare Wechselwirkung zwischen den beiden paramagnetischen Zentren wieder zu einer meßbaren Nullfeldaufspaltung führt. Dies

scheint z.B. beim Barium-Bisketyl des octamethylenverknüpften Bistetracyclons zuzutreffen [92]. Da ein Spektrum mit Triplettha-bitus nicht beobachtet wird, wenn man statt Bariums einwertige Ionen verwendet, muß man annehmen, daß erst die elektrostatische Anziehung zwischen dem Moleküldianion und einem doppelt positiv geladenen Gegenion eine deutliche Faltung des Bistetracyclons hervorruft [60].

Das Glasspektrum des vom Diphenyloctan abgeleiteten Bisgalvinoxyls 27e besteht ebenso wie das des Diphenylbutanabkömmlings 26e aus einer einzigen Linie. Eine Nullfeldaufspaltung ist in beiden Fällen nicht zu erkennen, so daß von diesem Informationsstand her keine Aussagen über bestimmte Molekülkonformationen möglich sind. Man kann aber davon ausgehen, daß sich die Linienbreite der EPR-Signale aus zwei Anteilen zusammensetzt, von denen der eine derjenigen Breite entspricht, die das Signal unter gleichen Bedingungen im Monoradikal hätte, während der andere Anteil die dipolare Linienverbreiterung im Biradikal widerspiegelt. Da für den Monoradikalanteil nicht mit besonderen substanzspezifischen Variationen gerechnet werden muß, sollte eine direkte Beziehung zwischen der Stärke der dipolaren Wechselwirkung und der beobachteten Linienbreite bestehen.

In Abb.43 sind die unter gleichen apparativen und experimentellen Bedingungen aufgenommenen Glasspektren der Diphenylalkanderivate 24e-27e den ihnen entsprechenden des p-Terphenylylenbisgalvinoxyls 22e und des Phenylgalvinoxyls (3d) gegenübergestellt. Als Vergleichskriterium wurde der maximale Extremwertabstand gewählt, der für die Galvinoxyle 3d, 22e, 26e und 27e mit der Wendepunktsbreite[+] des jeweiligen EPR-Signals identisch ist. Wie man sieht, sinkt dieser Abstand vom Diphenylmethan- zum Diphenylbutanderivat, wird dann aber beim Diphenyloctanabkömmling 27e wieder deutlich größer. Vergleicht man die Wendepunktsbreiten der Spektren des diphenylbutanverbrückten Bisgalvinoxyls 26e, des p-Terphenylylenbisgalvinoxyls 22e und

[+] Vgl. Fußnote auf S. 106!

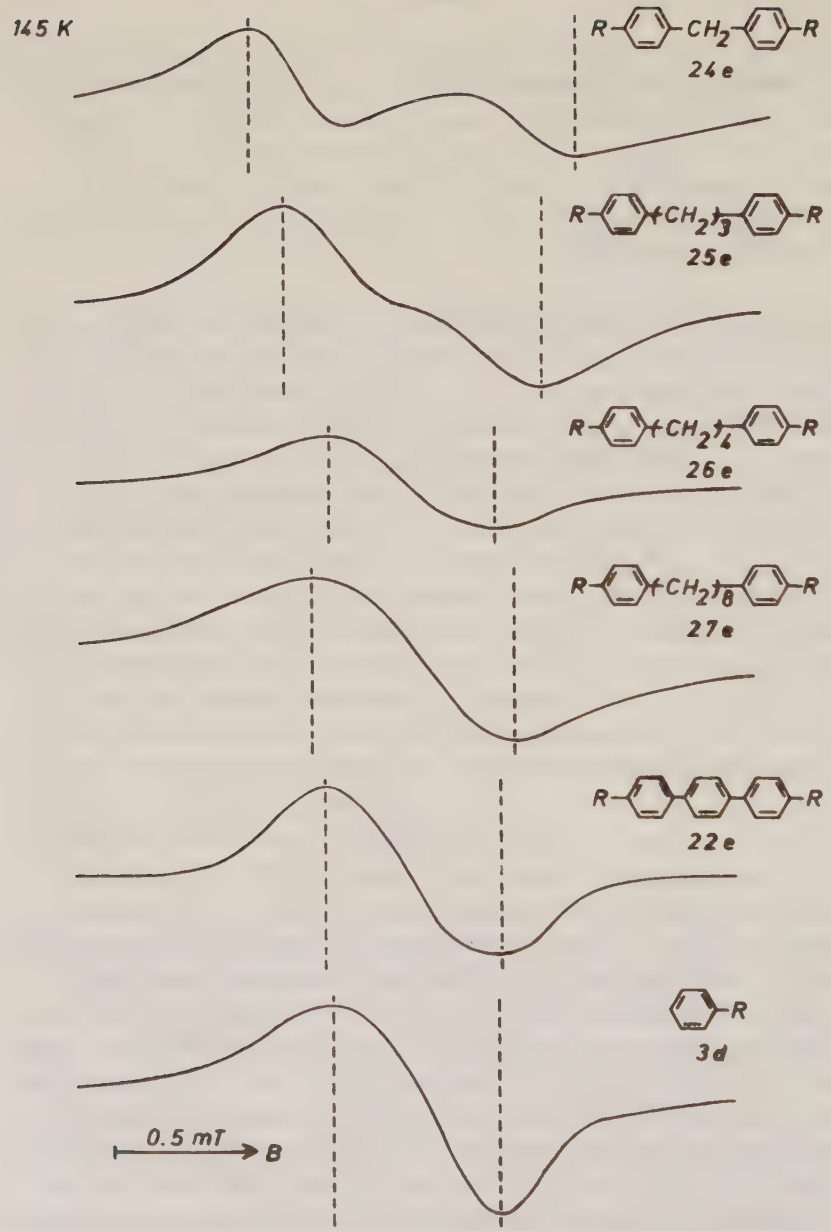


Abb. 43: Glasspektren der Bisgalvinoxyle 24e-27e und 22e sowie des Phenylgalvinoxyls (3d) in Toluol bei 145 K; es sind jeweils die maximalen Extremwertabstände eingezeichnet.

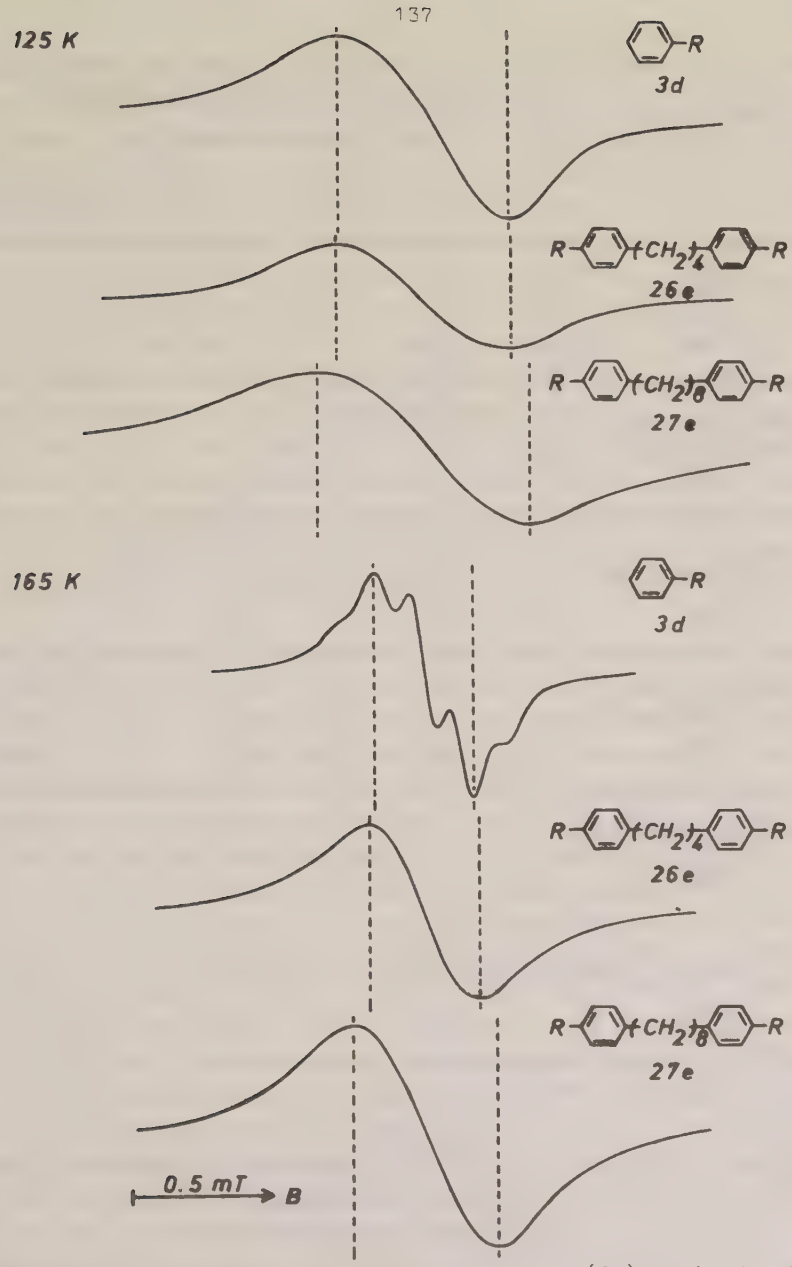
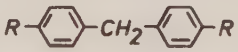
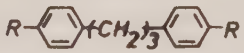
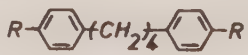
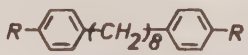


Abb. 44: Glasspektren des Phenylgalvinoxyls (3d) sowie der Bisgalvinoxyle 26e und 27e in Toluol bei (a) 125 K und (b) 165 K; es sind jeweils die maximalen Extremwertabstände eingezeichnet.

Verbindung	Maximaler Extremwertabstand [MHz] bei einer Temperatur von				
	125 K	135 K	145 K	155 K	165 K
3d	17.4	17.0	16.1	10.3	10.1[+]
22e			18.1		
 **24e**			33.2		
 **25e**			25.7		
 **26e**	17.7	17.1	16.5	15.2	11.1
 **27e**	21.1	20.9	20.5	20.5	14.4

[+] Abstand zwischen den Maxima größter Intensität

Tabelle 7: Mittelwerte der maximalen Extremwertabstände für die Spektren der Galvinoxyle 3d, 22e und 24e-27e in Toluol bei fünf Temperaturen; die Werte können um ± 0.9 MHz streuen.

des Phenylgalvinoxyls (3d) miteinander, ergeben sich nur geringfügige Unterschiede. Da aber im Phenylgalvinoxyl (3d) eine dipolare Elektronenwechselwirkung nicht auftreten kann, deutet diese Übereinstimmung darauf hin, daß auch in den Spektren der Bisgalvinoxyle 22e und 26e die dipolare Wechselwirkung keinen wesentlichen Beitrag zur Linienbreite leistet. Für die Reihe der von den 4,4'-disubstituierten Diphenylalkanen abgeleiteten Bisgalvinoxyle 24e-27e ergeben sich daraus folgende Konsequenzen: Mit wachsender Länge der Diphenylalkanbrücke nimmt die dipolare Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen ab, bis sie etwa auf der Stufe des Diphenylbutanderivats 26e ein Minimum erreicht. Zumindest beim Diphenyloctanderivat 27e findet man aber wieder eine stärkere Wechselwirkung, was sich durch eine Faltung des Moleküls erklären läßt. Die Galvinoxylgruppen der Verbindung 27e hätten dann im zeitlichen Mittel einen geringeren Abstand voneinander als diejenigen des Biradikals 26e.

Wie Abb. 44 zeigt, bleiben die Unterschiede zwischen den Galvinoxylspektren der Abb. 43 auch bei anderen Temperaturen erhalten. Da sich zudem die einzelnen Spektren gut reproduzieren lassen, kann man davon ausgehen, daß die beobachteten Effekte keine Zufallsergebnisse darstellen, sondern tatsächlich die diskutierten Ursachen haben. In Tabelle 7 sind die Mittelwerte der maximalen Extremwertabstände für Spektren von sechs Galvinoxylen bei verschiedenen Temperaturen zusammengefaßt.

4.3.5.4. Glasspektrum eines Tetrakisgalvinoxyls

Wegen der hohen Stabilität der Galvinoxyle bot es sich an, EPR- und ENDOR-Untersuchungen an solchen Systemen nicht nur auf Mono- und Biradikale zu beschränken. B.Kirste beschäftigte sich daher mit dem Trisgalvinoxyl 28f und diskutierte dessen Quartett-Glas- und EPR-Hfs-Spektren [32,93]. Im gleichen Zusammenhang gelang es an 28f, erstmals ENDOR-Spektren eines Triradikals im Quartettzustand aufzunehmen. Es konnte gezeigt werden, daß in flüssiger Lösung im ENDOR-Spektrum für eine Gruppe äquivalenter Kerne zwei Linienpaare mit unterschiedlichem Relaxationsverhal-

ten auftreten. TRIPLE-Experimente bewiesen, daß tatsächlich an einem Quartettzustand spektroskopiert wurde, und Glasmatrix-ENDOR-Spektren ergaben in Übereinstimmung mit den Erwartungen eindeutig ein gleiches Vorzeichen für Kopplungs- und Nullfeldparameter[+]. Die erfolgreichen Ergebnisse beim System des Trisgalvinoxyls 28f ließen auch die Darstellung und Untersuchung eines Tetrakisgalvinoxyls interessant und aussichtsreich erscheinen.

Das Galvinol 31a ist eine ideale Vorstufe für ein Vierspinsystem, und man durfte erwarten, daß sich aus ihm durch Oxidation ein Tetraradikal mit Quintettgrundzustand bilden würde. Wie in Kapitel 3.1.2.3. ausgeführt worden war, können in einem Quintettspektrum maximal zwölf Linien auftreten. Diese Zahl verringert sich allerdings, wenn der E-Parameter den Wert Null annimmt. In einem solchen Fall wären nur noch vier Linienpaare zu beobachten.

Neben dem Quintettzustand können in einem Tetraradikal auch Triplettzustände thermisch bevölkert sein, so daß Spektrenüberlagerungen möglich werden. Unabhängig davon sollte aber stets die Spektrenmitte frei von Signalen bleiben, da weder Quintett- noch Triplettmoleküle bei B_0 Mikrowellenleistung absorbieren. Abb. 45 zeigt das mutmaßliche Quintettspektrum des Tetrakisgalvinoxyls 31g. Es besteht aus vier Linienpaaren, deren Einzelkomponenten von innen nach außen mit A_1/A_2 bis D_1/D_2 bezeichnet sind. Das zentrale Signal bei B_0 ist wahrscheinlich auf Quartettmoleküle zurückzuführen, die durch unvollständige Oxidation des Ausgangsgalvinols 31a gebildet wurden.

Nach den Beziehungen (23) verhalten sich für E = 0 die Differenzen der korrespondierenden Resonanzfeldstärken in einem Quintettspektrum wie 1:2:3:6, wobei die kleinste Differenz gerade dem Nullfeldparameter D' entspricht. Um zu überprüfen, ob

---

[+] Zu den Einzelheiten dieser Untersuchungen siehe die Dissertation B.Kirste [32] und Lit. [93]!

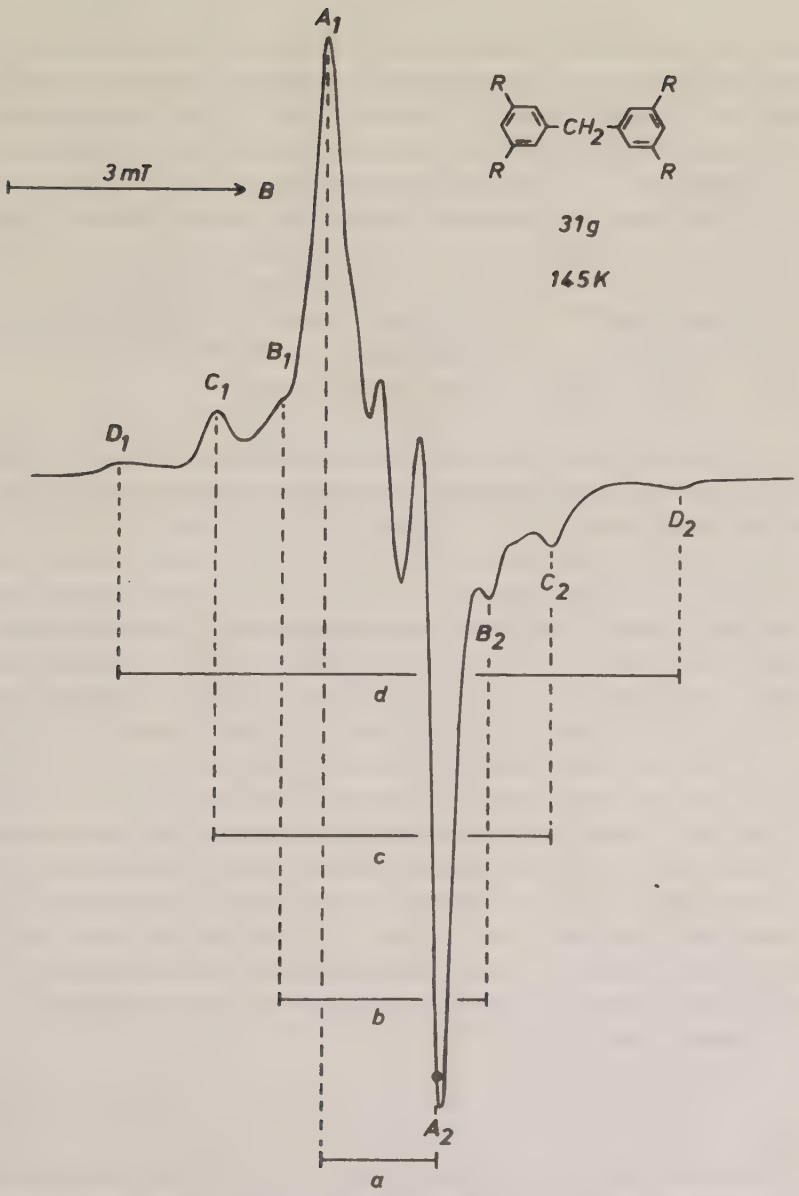


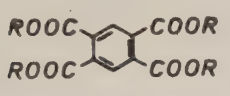
Abb. 45: Glasspektrum des Tetrakisgalvinoxyls 31g in Toluol bei 145 K

diese Forderungen im Spektrum der Abb. 45 erfüllt sind, ist es daher notwendig, die betreffenden Resonanzfeldstärken möglichst genau zu bestimmen. Während für die drei äußeren Linienpaare die jeweiligen Signalspitzen als Lage der gesuchten Feldstärke angenommen werden können, empfiehlt sich für die beiden innersten Linien eine modifizierte Zuordnung, wie sie entsprechend Lit. [37] z.B. auch in Abb. 42a getroffen wurde. Wegen der Größe des Signals bei B_0 läßt sich die gewünschte Korrektur leider nur auf der Hochfeldseite des Spektrums durchführen, so daß die tatsächliche Differenz der betreffenden Resonanzfeldstärken wahrscheinlich kleiner ist als hier angegeben.

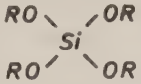
Werden die vier möglichen Feldabstände nach zunehmender Größe mit a, b, c und d bezeichnet, erhält man folgende Mittelwerte aus mehreren Messungen: a = 39.0 $\pm$ 1.4 MHz, b = 73.2 $\pm$ 2.8 MHz, c = 119.4 $\pm$ 2.8 MHz und d = 197.2 $\pm$ 5.6 MHz. Diese Aufspaltungen verhalten sich zueinander wie 1 : 1.9 : 3.1 : 5.1, und die Relation zwischen kleinstem und größtem Wert ist, gemessen am Idealverhältnis 1:6, sicher noch nicht sehr befriedigend. Man sollte aber berücksichtigen, daß bereits leichte Änderungen von a und d zu einem günstigeren Ergebnis führen können. So ist es angesichts der beobachteten Streuungen durchaus möglich, daß der angegebene Mittelwert für die Aufspaltung d zu klein ausgefallen ist, während andererseits der Abstand a mit hoher Wahrscheinlichkeit zu groß bestimmt wurde (s.o.!). Nimmt man in einem Gedankenexperiment für die Tieffeldlinie A_1 eine gleich große Korrektur der xy-Resonanzlage an wie für das entsprechende Hochfeldsignal A_2, resultiert daraus eine Aufspaltung a von etwa 35 MHz. Dies wäre dann auch die Größe des gesuchten Quintett-D-Parameters.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Glasspektrum des Tetrakisgalvinoxyls 31g die theoretischen Voraussetzungen für ein Quintettspektrum weitgehend erfüllt. Gegenteilige Befunde lassen sich aus dem vorliegenden Material bislang nicht ableiten, und bliebe es dabei, wäre hiermit erstmals das Quintettspektrum eines chemisch erzeugten, stabilen Tetraradikals vorgestellt worden.

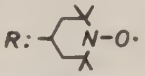
Frühere Arbeiten über organische Quintettsysteme beschäftigten sich mit photolytisch bei Temperaturen von 77 K oder darunter erzeugten Dinitrenen bzw. -carbenen [39,40], und das Spektrum des in einem Benzophenon-Einkristall orientierten m-Phenylenbisphenylmethylens wurde veröffentlicht [39]. Von den beiden Tetraradikalen XIX und XX sind nur Hyperfeinstrukturuntersuchungen bekannt [94]. Das Spektrum des Tetrakisnitroxids XIX besteht bei



XIX



XX

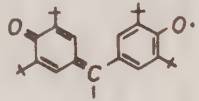
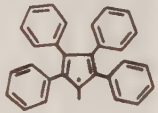
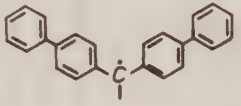
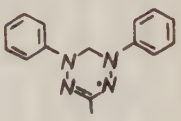
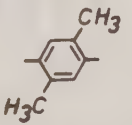
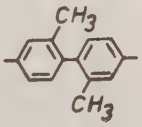
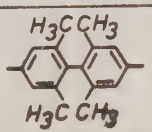


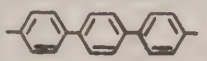
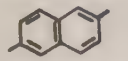
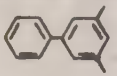
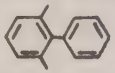
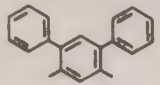
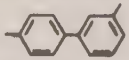
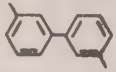
20°C in Benzol aus fünf Linien, was darauf hindeutet, daß ein Spinaustausch nur zwischen direkt benachbarten Nitroxidgruppen stattfindet. Erst bei 138°C können alle vier Spins am Elektronenaustausch teilnehmen, und man beobachtet dann eine Hfs aus neun Komponenten. Im Tetraradikal XX reicht die Intensität der intramolekularen Bewegungen dagegen schon bei Zimmertemperatur aus, um sämtliche ungepaarten Elektronen am Spinaustausch zu beteiligen.

4.3.5.5. Diskussion des Punkt-Dipol-Modells

Die Anwendbarkeit des Punkt-Dipol-Modells wird im allgemeinen daran gemessen, wie gut die experimentell ermittelten Abstände r_D zwischen den ungepaarten Elektronen bzw. den Spindichteschwerpunkten von Biradikalen mit den theoretischen Abständen $r_{Mod.}$ übereinstimmen, die sich bei bekannter Struktur aus einem Molekülmodell ableiten lassen. Entsprechende Wertepaare aus experimentellen und theoretischen Daten sind für verschiedene Spezies der Bisgalvinoxyle und dreier anderer Radikalklassen in den Tabellen 8 und 9 zusammengestellt.

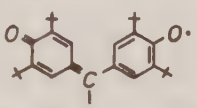
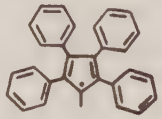
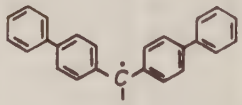
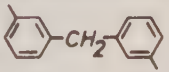
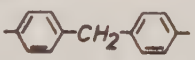
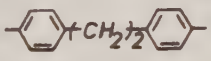
Um die experimentellen Elektronenabstände zu erhalten, muß man zuvor Gleichung (26) nach r auflösen. Je nach der Dimension des D-Parameters (Vgl. Kap. 5.3.!) ergeben sich dann unterschiedliche Abhängigkeiten. Die drei wichtigsten Beziehungen lauten:

Brücke	Spinträger							
								
	r_{Dz} [Å]	$r_{Mod.}$ [Å]	r_{Dz} [Å]	$r_{Mod.}$ [Å]	r_{Dz} [Å]	$r_{Mod.}$ [Å]	r_{Dz} [Å]	$r_{Mod.}$ [Å]
	11.4 [18]	11.4	— [48]	8.3 [48]	— [67]	5.8 [67]	8.5 [87] 8.6 [95]	8.4 [95]
			8.9 [48]	8.3 [48]	— [67]	5.8 [67]		
	15.2 [18]	15.7	9.5 [48]	12.6	6.4 [47]	10.1		
			11.6 [48]	12.6	7.6 [67]	10.1		
			12.6 [48]	12.6	7.7 [47]	10.1		

	>16.4 [+]	20.0	13.5 [48]	16.9	7.9 [47]	14.4		
	13.2	13.5			— [47]	8.0		
	(9.9) [32] 10.9 [13]	9.9	8.1 [48]	7.2	7.5 [47]	5.0	7.8 [87] 8.1 [95]	7.3
	(9.9) [32] 10.8 [32]	9.9			7.4 [47]	5.0		
	9.7	9.9						
	11.7	9.9						
			11.0 [48]	11.1	7.7 [47]	9.0		
	(10.4) [32] 13.3 [18]	10.0 (c) 14.0 (t)	11.0 [48]	8.4 (c) 11.1 (t)	8.5 [47]	7.2 (c) 8.8 (t)		

[+] Abgeschätzt aus der Wendepunktsbreite des Absorptionssignals

Tabelle 8: Vergleich zwischen experimentell bestimmten und aus Moleküldaten berechneten Abständen der Spindichteschwerpunkte in verschiedenen Radikalen

Brücke	Spinträger					
						
	r_{Dz} [Å]	$r_{Mod.}$ [Å]	r_{Dz} [Å]	$r_{Mod.}$ [Å]	r_{Dz} [Å]	$r_{Mod.}$ [Å]
	12.4	3.7 (A) 12.5 (B) 15.2 (C)			7.7 [47]	4.2 (A) 8.2 (B) 10.0 (C)
	14.2 +	14.2	11.6 [48]	11.6	9.8 [47]	9.5
			8.8 [48] 13.4 [48]	9.2 (g) 14.7 (a)	10.9 [47]	7.7 (g) 12.3 (a)

+ r aus D_{xy}

Tabelle 9: Vergleich zwischen experimentell bestimmten und aus Moleküldaten berechneten Abständen der Spindichteschwerpunkte in verschiedenen Radikalen

$$r_D\ [\text{Å}] = \sqrt[3]{\frac{78051}{D\ [MHz]}} = \sqrt[3]{\frac{2.6036}{D\ [cm^{-1}]}} = \sqrt[3]{\frac{27852}{D'\ [G]}} \qquad (43)$$

Berücksichtigt man, daß jeder D-Wert mit einem Fehler von ± 3 MHz behaftet sein kann, folgen daraus auch Fehlerbreiten für r_D. Sie betragen z.B. bei einem Abstand der Spindichteschwerpunkte von 10 Å etwa ± 0.1-0.2 Å, bei einer Distanz von 15 Å dagegen bereits ± 0.7 Å.

Die theoretisch zu erwartenden Abstände $r_{Mod.}$ wurden anhand vorgegebener Strukturparameter nach den Gesetzen der Trigonometrie berechnet. Diese Methode hat gegenüber Messungen an dreidimensionalen Molekülmodellen oder zeichnerischen Verfahren bei geringerem Zeitaufwand den Vorteil höherer Genauigkeit. Will man brauchbare Ergebnisse erzielen, ist es allerdings notwendig, von sinnvollen Annahmen für die Lage der Spindichteschwerpunkte auszugehen. In den Galvinoxylgruppen bietet sich dafür die Mitte einer die Sauerstoffatome verbindenden Linie an, und bei den Biscyclopentadienylradikalen des Ziegler-Typs kann man die jeweiligen Fünfringzentren als Schwerpunkte der hälftigen Spindichten betrachten [48]. Wie Untersuchungen an Verdazylradikalen zeigen, ist das ungepaarte Elektron dort gleichmäßig über die vier Stickstoffkerne des Spinträgers delokalisiert [95]. Als Zentren der Spindichte wählt man in diesen Systemen daher zweckmäßigerweise die Mittelpunkte der Tetrazinringe. Die letzte hier interessierende Radikalklasse wird durch Verwandte des Thieleschen, Schlenkschen und Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs repräsentiert. Für sie erwartet man in Analogie zum Triphenylmethylradikal eine besonders große ungepaarte Spindichte an den zentralen Methyl-Kohlenstoffatomen der betreffenden Molekülhälften [47] und setzt den Abstand dieser C-Atome mit dem gesuchten $r_{Mod.}$ gleich.

Bei den zur Berechnung der einzelnen $r_{Mod.}$-Werte verwendeten Bindungslängen und -winkeln handelt es sich um gebräuchliche Strukturparameter [18,47,50,96]:

Winkel am sp^3-hybridisierten C-Atom	109.5°
Winkel am sp^2-hybridisierten C-Atom	120°
C-C-Bindungen in den Ringen	1.395 Å
Bindungen zwischen Ringen bzw. zwischen Ringen und sp^2-hybridisierten C-Atomen	1.500 Å
Bindungen zw. Ringen und sp^3-hybridisierten C-Atomen	1.530 Å
Bindungen zwischen sp^3-hybridisierten C-Atomen	1.540 Å
C-O-Bindung in Galvinoxylen (Mittelwert zwischen Einfach- und Doppelbindung)	1.300 Å

Während sich die Galvinoxyldaten unmittelbar aus diesen Parametern ergaben, wurden die theoretischen Abstände $r_{Mod.}$ für die p-phenylenverknüpften Verdazyl- und Tetraphenylcyclopentadienylderivate sowie für die Analogen des Thieleschen Kohlenwasserstoffs aus der Literatur übernommen [48,67,95] und dienten dann in den weiteren Rechnungen als Eichwerte.

Durch Drehung um eine σ-Bindung sind in einigen Molekülen unterschiedliche Anordnungen der Spinträger zueinander möglich. In diesen Fällen wurden die Abstände der Spindichteschwerpunkte für einige besonders charakteristische Konformationen berechnet und in den Tabellen 8 und 9 durch hinzugesetzte Buchstaben gekennzeichnet. Dabei bedeuten c: cisoid, t: transoid, g: gauche und a: anti(-planar); die großen Buchstaben A, B und C entsprechen den auf S. 133 abgebildeten Konformationen. In der Tabelle 8 findet man unter den experimentell ermittelten Spinabständen der Galvinoxylverbindungen auch drei eingeklammerte Werte. Sie ergeben sich, wenn man in den betreffenden Spektren auftretende Signale geringerer Intensität als Feinstrukturkomponenten eines zweiten Konformeren mit größerem D-Parameter interpretiert [32].

Vergleicht man nun einzelne Vertreter der vier Radikalklassen miteinander, stellt man fest, daß in Verbindungen, in denen die jeweiligen Spinträger p-ständig an aromatische Brücken gebunden sind, theoretisch und experimentell ermittelte Abstandswerte erwartungsgemäß dort am schlechtesten übereinstimmen, wo sich unter Spinkompensation ein p-chinoides System ausbilden kann.

Gerade dies ist aber bei den Galvinoxylen nicht möglich, und so erhält man bei ihnen im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr zufriedenstellende Resultate. Von den Verdazylen konnten in der Tabelle 8 leider nur zwei Spezies berücksichtigt werden, aber es ist anzunehmen, daß sich die Vertreter dieser Gruppe ähnlich verhalten wie die der Galvinoxyle. Immerhin lassen sich auch in den beiden anderen Radikalklassen bessere Übereinstimmungen erreichen, wenn es gelingt, durch gezielte Substitution der Brükke das Gesamtmolekül derart zu verdrillen, daß eine Konjugation der π-Elektronen verhindert oder zumindest stark gestört wird.

Betrachtet man die Reihe der sechs m-phenylenverknüpften Biradikale, in denen die Spinträger nicht durch o-ständige Phenylringe beeinflußt sind, findet man bei sämtlichen Spezies eine merkliche Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment, ohne daß hierfür eine befriedigende Erklärung bereitstände. Ebenso wenig können bislang die Unterschiede in den experimentell ermittelten Spindichteabständen der Bisgalvinoxyle mit m-Phenylen-, 2,6-Biphenylylen- und 4',6'-m-Terphenylylenbrücke interpretiert werden. Bei den restlichen Radikalsystemen ergeben sich dann aber wieder gute Übereinstimmungen, was besonders für die 4,4'-disubstituierten Diphenylmethane gilt. Waren für ein Molekül mehrere Konformationen in Betracht gezogen worden, erwiesen sich die experimentellen Befunde durchweg als annehmbar.

Anhand des vorliegenden Materials läßt sich zusammenfassend sagen, daß die Anwendung des Punkt-Dipol-Modells auf Bisgalvinoxyle sicherlich zu keinen schlechteren Ergebnissen geführt hat als bei anderen bekannten Radikalsystemen. Man kann im Gegenteil davon ausgehen, daß die Bereiche der Elektronendelokalisation in Bisgalvinoxylen deutlicher voneinander getrennt sind als in vielen anderen Biradikalen, und die Voraussetzungen für eine Anwendbarkeit des Punkt-Dipol-Modells sollten daher sogar relativ günstig sein. Den Fällen, in denen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nicht erzielt werden konnte, stehen ähnliche Beispiele aus anderen Radikalklassen gegenüber. Wahrscheinlich ließen sich aber auch solche

Diskrepanzen aufklären, wenn noch mehr Informationen über die Eigenschaften und das Verhalten der Galvinoxyle zur Verfügung ständen.

5. Experimenteller Teil

5.1. Messungen

Die Aufnahme der Elektronenspektren erfolgte bei Raumtemperatur im Lösungsmittel Methanol mit einem LEITZ Unicam Sp 800 bzw. einem BECKMANN DK-2A Spektrophotometer. Die Konzentration der verwendeten Galvinollösungen betrug 10^{-6}-10^{-5} Mol/l.

Die Massenspektren wurden mit einem MAT 711 (Herzog-Mattauch-Geometrie) bzw. CH5-DF (inverse Nier-Johnson-Geometrie) der Fa. VARIAN MAT unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

	MAT 711	CH5-DF
Beschleunigungsspannung	8000 V	3000 V
Emissionsstrom	800 μA	300 μA
Elektronenenergie	70 eV	
Temperatur der Ionenquelle	150°C	
Direktverdampfung bei	150-400°C	
Auflösung	1500-3000 (10% rel. Tal)	

Die Registrierung erfolgte mit einem Galvanometerschreiber und bei einigen Substanzen auch durch das Datensystem. Die Massenfeinbestimmung wurde bei einem Auflösungsvermögen von 10000-15000 (10% rel. Tal) mit 3-6 ppm Abweichung durchgeführt. Der Verlauf der Fragmentierungswege konnte durch die Defokussiertechnik (am MAT 711) sowie mit Hilfe der DADI-Methode (am CH5-DF) aufgeklärt werden.

Zur Aufnahme der ^{1}H-NMR-Spektren diente ein VARIAN XL 100. Als Lösungsmittel fanden CCl_4 und CD_3OD/NaOD-Mischungen Verwendung; die chemischen Verschiebungen δ beziehen sich auf Tetramethyl-

silan (TMS) als inneren Standard.

Die ^{13}C-NMR-Spektren wurden mit einem CFT 20 der Fa. VARIAN bei einer Meßfrequenz von 20 MHz unter Protonen-Rauschentkopplung registriert. Lösungsmittel waren $CDCl_3$ für die Neutralverbindung 21a sowie ein Gemisch aus DMSO-d_6, CD_3OD und NaOD (etwa im Verhältnis 3:2:1) für Untersuchungen an den anionischen Stufen 21b.
Meßbedingungen in $CDCl_3$: 21000 Pulse mit einer Aquisitionszeit von 1.023 s und einem Pulsdelay von 2.0 s; der Pulswinkel betrug 45°.
Meßbedingungen in DMSO-d_6/CD_3OD/NaOD: 64000 Pulse mit einer Aquisitionszeit von 1.023 s; der Pulswinkel betrug 45°.
Die chemischen Verschiebungen in den einzelnen Spektren wurden mit Hilfe der Beziehungen

$$\delta_{TMS} = \delta_{CDCl_3} + 77.0 \text{ ppm}$$

und

$$\delta_{TMS} = \delta_{DMSO\text{-}d_6} + 39.0 \text{ ppm}$$

auf Tetramethylsilan als inneren Standard umgerechnet.

Die EPR-Untersuchungen erfolgten mit einem AEG-Elektronenresonanzspektrometer (12X, 125 kHz Feldmodulation) in Verbindung mit einem AEG-Kernresonanzfeldmesser. Die jeweilige Meßtemperatur ließ sich mit Hilfe eines Stickstoffstroms einstellen (AEG-Temperiereinrichtung). Zur Aufnahme der ENDOR- und TRIPLE-Spektren wurde ein AEG-20XT-Elektronenresonanzspektrometer in Verbindung mit einem selbstgebauten ENDOR-Zusatz verwendet.

5.2. Darstellung der Substanzen

Über die Darstellung literaturbekannter Verbindungen (Vgl. Kap. 4.2.!) wird im folgenden nur berichtet, wenn sich Abweichungen gegenüber den Literaturdaten ergaben oder spezielle Varianten zur Anwendung kamen. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert; Analysen wurden nach der Methode von PREGL durchgeführt.

1,3-Diphenylpropan

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden zu 200 g amalgamiertem Zink [97] 64 g (0.3 Mol) Dibenzylketon in 250 ml Benzol und 350 ml 20 %ige HCl gegeben. Man läßt den Kolbeninhalt dann 50 h kräftig unter Rückfluß kochen und unterwirft die organische Phase nach Abziehen der benzolischen und wäßrigen Anteile einer Vakuumdestillation.
Ausbeute: 48.9 g (83% d. Th.; Lit. [59]: 70% d. Th.)
Sdp.: 121-2°C/1.5 Torr (Lit. [59]: 155-60°C/9-10 Torr)

1,4-Diphenylbutan und 1,8-Diphenyloctan

Aus 7 g (1 Mol) Lithium und 71 g (0.45 Mol) Brombenzol wird nach Lit. [98] eine etherische Phenyllithiumlösung hergestellt. Um von unumgesetztem Lithium abzutrennen, filtriert man durch Glaswolle und gibt innerhalb einer Stunde eine etherische Lösung von 43 g (0.2 Mol) 1,4-Dibrombutan bzw. 55 g (0.2 Mol) 1,8-Dibromoctan zur Phenyllithiumlösung. Nach Stehenlassen über Nacht wird noch drei Stunden unter Rückfluß gekocht und vom ausgefallenen LiBr abfiltriert. Man zieht den Ether ab und versetzt zunächst mit Methanol, danach mit Wasser, um restliches LiBr zu lösen. Das wäßrig-alkoholische Gemisch wird dreimal mit Ether extrahiert, die Etherextrakte werden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abziehen des Ethers liefert eine Vakuumdestillation die gewünschten Diphenylalkane.
1,4-Diphenylbutan - Ausbeute: 20.3 g (48% d. Th.; Lit. [60]: 30-50%), Sdp.: 171-4°C/10 Torr (Lit. [99]: 193°C/30 Torr), Schmp.: 53°C (Lit. [99]: 52-3°C)
1,8-Diphenyloctan - Ausbeute: 24.1 g (45% d. Th.; Lit. [60]: 30-50%), Sdp.: 167-73°C/1.5 Torr (Lit. [100]: 138-42°C/ 0.1-0.2 Torr)

Die Reinheit der Diphenylalkane wurde gaschromatographisch (an Chromosorb G) überprüft und ihre Struktur mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gesichert.

Zur Darstellung der benötigten Ester wurden folgende Literaturvorschriften herangezogen:
Lit. [55] für 3,3'-Dimethyloxycarbonyldiphenylmethan und 3,3',5,5'-Tetramethyloxycarbonyldiphenylmethan; Lit. [56] für 4,4'-Dimethyloxycarbonyldiphenylmethan, 1,3-Bis-(p-methyloxycarbonylphenyl)-propan und 1,4-Bis-(p-methyloxycarbonylphenyl)-butan; Lit. [57] für 1,8-Bis-(p-ethyloxycarbonylphenyl)-octan; Lit. [58] für 4,4''-Dimethyloxycarbonyl-p-terphenyl.

1,6-Dimethyloxycarbonylnaphthalin (Vgl. Kap. 4.2.2.2.!)

Zu einer Suspension von 5 g (23 mMol) 1,6-Naphthylendicarbonsäure in 50 ml Methanol gibt man 1 ml konz. H_2SO_4 und kocht die Mischung über Nacht unter Rückfluß. Bei vorsichtigem Abkühlen fallen ohne weitere Behandlung nadelförmige Kristalle aus, die abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert werden.
Ausbeute: 1.1 g (19% d. Th.)
Schmp.: 100-1°C (Lit. [62]: 99°C)

Das übliche Aufarbeiten des Reaktionsgemisches (Vgl. Variante B, Kap. 4.2.2.2.!) lieferte nur Mischprodukte. Die Struktur aller dargestellten Ester wurde durch NMR- und/oder Massenspektren gesichert.

4-Brom-2,6-di-tert-butylphenol

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer löst man 103 g (0.5 Mol) 2,6-Di-tert-butylphenol, das zuvor durch Destillation im Wasserstrahlpumpenvakuum (Sdp.: ≈145°C) gereinigt worden war, in 100 ml CCl_4. Man überschichtet noch mit 200 ml Wasser, um freiwerdendes HBr zu lösen, und tropft dann unter Rühren 27 ml (0.5 Mol) Br_2 in 50 ml CCl_4 hinzu. Dabei wird die Innentemperatur durch Kühlung mit Eiswasser bei 20-30°C gehalten. Nach Beendigung der Reaktion versetzt man so lange mit $NaHSO_3$-Lösung, bis die wäßrige Phase bromfrei ist, trennt die organische Phase ab und wäscht sie mit Wasser bis zur neutralen Reaktion. Nach Trocknen über $CaCl_2$

wird das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende Feststoff aus Methanol umkristallisiert.
Ausbeute: 134-142 g (94-100% d. Th.; Lit. [64]: 98%)
Schmp.: 83-4°C (Lit. [64]: 80-1°C)

Zur Darstellung von (4-Brom-2,6-di-tert-butylphenoxy)-trimethylsilan siehe Lit. [10]!

Galvinole 14a, 15a, 20a-27a, 31a

Zu einer Lösung von 7.14 g (20 mMol) (4-Brom-2,6-di-tert-butylphenoxy)-trimethylsilan in 150 ml absolutem Ether oder der gleichen Menge absoluten Tetrahydrofurans gibt man unter Eiskühlung nacheinander 12 ml einer 20 %igen (2.1 m) Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan und 4 ml über dri-Na getrocknetes, möglichst frisch destilliertes 1,2-Bis-(dimethylamino)-ethan. Etwa 45 Sekunden danach wird dem Reaktionsgemisch in einem Zug eine Lösung oder Suspension von 3 mMol des gewünschten Diesters (1.5 mMol des gewünschten Tetraesters) in absolutem Ether bzw. THF zugesetzt. Man wartet 1-2 Minuten und hydrolysiert durch Ausschütteln mit Eiswasser. Das Ausschütteln wird so lange wiederholt, bis die wäßrige Phase neutral reagiert. Anschließend trennt man die organische Phase ab und engt sie am Rotationsverdampfer ein. Das verbleibende gelb- bis rotbraune Öl wird durch Digerieren mit wenig Methanol zur Kristallisation gebracht.

Nachdem der Feststoff abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen wurde, versetzt man eine in Methanol suspendierte Probe des Niederschlags mit HCl oder KOH. Bilden sich nicht die orangefarbenen Galvinole bzw. die tiefblauen Lösungen ihrer Anionen, muß das Filtrat der Fällung wieder eingeengt und mit Methanol digeriert werden, bis ein erneuter Niederschlag auftritt, den man dann abermals auf das Vorhandensein silylierter Galvinolvorstufen überprüft. In dieser Weise fährt man gegebenenfalls fort, bis das gewünschte Produkt vollständig isoliert ist. Die silylgeschützten Galvinole können aus Benzol/Methanol um-

kristallisiert werden.

Zur Abspaltung der Schutzgruppen suspendiert man die Carbinole in ca. 50 ml Methanol und versetzt etwa mit dem gleichen Volumen verdünnter HCl. Die entsprechenden Galvinole bilden sich sofort und werden abgesaugt. Nach Waschen mit Wasser und kaltem Methanol reinigt man die Galvinole durch Säulenchromatographie. Für die Säulenchromatographie wurde Benzol/Kieselgel (WOELM, 0.063-0.2 mm) bzw. in einem Fall (31a) Benzol-Chloroform (1:1)/ Kieselgel verwendet. Alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten Galvinole erwiesen sich nach dieser Reinigung im Laufmittel Benzol auf Kieselgel (MERCK 60-F 254) als dünnschichtchromatographisch einheitlich. Die Prüfung erfolgte visuell unter UV-Licht der Wellenlängen λ = 254 nm und λ = 350 nm. In Tabelle 10 sind die Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysenwerte der elf Galvinole zusammengestellt.

Tabelle 10: Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysenwerte der dargestellten Galvinole

[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dienyliden)-methyl]		Schmp. [°C]	Ausbeute[+] [%]	Summenformel (Molgewicht)	Analyse [%] Ber. C	Ber. H
					Gef. C	Gef. H
1,6-Bis-[ ]-naphthalin	14a	217-20	90	$C_{68}H_{88}O_4$ (969.4)	84.25	9.15
					83.97	9.40
2,6-Bis-[ ]-naphthalin	15a	333-34	35	$C_{68}H_{88}O_4$ (969.4)	84.25	9.15
					84.34	9.25
2,6-Bis-[ ]-biphenyl	20a	287-90	41	$C_{70}H_{90}O_4$ (995.5)	84.46	9.11
					84.32	9.49
4',6'-Bis-[ ]-m-terphenyl	21a	255-57	83	$C_{76}H_{94}O_4$ (1071.6)	85.19	8.84
					85.46	9.05
4,4''-Bis-[ ]-p-terphenyl	22a	317-20	81	$C_{76}H_{94}O_4$ (1071.6)	85.19	8.84
					85.25	9.00
3,3'-Bis-[ ]-diphenylmethan	23a	203-04	92	$C_{71}H_{92}O_4$ (1009.5)	84.47	9.19
					84.77	9.34
4,4'-Bis-[ ]-diphenylmethan	24a	254-56	76	$C_{71}H_{92}O_4$ (1009.5)	84.47	9.19
					84.46	9.36
4,4'-Bis-[ ]-α,ω-diphenylpropan	25a	241-43	90	$C_{73}H_{96}O_4$ (1037.6)	84.51	9.33
					84.70	9.40

[(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-(3,5-di-tert-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dienyliden)-methyl]		Schmp. [°C]	Ausbeute[+] [%]	Summenformel (Molgewicht)	Analyse [%] Ber. C / Gef. C	Ber. H / Gef. H
4,4'-Bis-[ ]-α,ω-diphenylbutan	26a	269-72	75	$C_{74}H_{98}O_4$ (1051.6)	84.52 / 84.49	9.39 / 9.49
4,4'-Bis-[ ]-α,ω-diphenyloctan	27a	217-52	46	$C_{78}H_{106}O_4$ (1107.7)	84.58 / 84.64	9.65 / 9.78
3,3',5,5'-Tetrakis-[ ]-diphenylmethan	31a	319-20	32	$C_{129}H_{172}O_8$ (1849.9)	83.72 / 83.62	9.37 / 9.07

[+] Die Ausbeuten beziehen sich auf den eingesetzten Ester.

5.3. Einheiten und Dimensionen

In viele Gleichungen der vorliegenden Arbeit lassen sich sowohl cgs- als auch SI-Einheiten einsetzen. Dagegen sind die Beziehungen (10), (15) und (25) ausschließlich dem SI-System vorbehalten, während andererseits Gleichung (26) für cgs-Einheiten formuliert wurde. Am Beispiel einiger für die EPR-Spektroskopie relevanter Größen soll nun verdeutlicht werden, welche Unterschiede sich je nach Verwendung des einen oder anderen Einheitensystems ergeben können.

	cgs-System	SI-System
Energieeinheit	erg $\left[g \cdot cm^2 \cdot s^{-2}\right]$	Joule (J) $\left[kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}\right] = \left[V \cdot A \cdot s\right]$
Einheit der magnetischen Induktion B	Gauß (G) $\left[g^{1/2} \cdot cm^{-1/2} \cdot s^{-1}\right]$	Tesla (T) $\left[kg \cdot s^{-1} \cdot A^{-1}\right] = \left[V \cdot s \cdot m^{-2}\right]$

Mit der Lichtgeschwindigkeit c, dem Planckschen Wirkungsquantum h und der spezifischen Ladung des Elektrons e/m_o ist das Bohr-

$$c = 2.9979 \cdot 10^{10}\ cm \cdot s^{-1}$$

$$h = 6.6256 \cdot 10^{-27}\ erg \cdot s$$
$$= 6.6256 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$$

$$e/m_o = 5.2727 \cdot 10^{17}\ cm^{3/2} \cdot g^{-1/2} \cdot s^{-1}$$
$$= 1.7588 \cdot 10^{8}\ A \cdot s \cdot g^{-1}$$

sche Magneton μ_B in beiden Einheitensystemen wie folgt definiert:

cgs-System

$$\mu_B = \frac{e\,h}{4\pi\, m_o\, c}$$

$$= 9.2732\cdot10^{-21}\ \text{erg}\cdot\text{cm}^{1/2}\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1/2}$$
$$= 9.2732\cdot10^{-21}\ \text{erg}\cdot\text{G}^{-1}$$
$$= 9.2732\cdot10^{-21}\ \text{G}\cdot\text{cm}^{3}$$

SI-System

$$\mu_B = \frac{e\,h}{4\pi\, m_o}$$

$$= 9.2732\cdot10^{-24}\ \text{J}\cdot\text{A}\cdot\text{s}^{2}\cdot\text{kg}^{-1}$$
$$= 9.2732\cdot10^{-24}\ \text{J}\cdot\text{T}^{-1}$$
$$= 9.2732\cdot10^{-24}\ \text{A}\cdot\text{m}^{2}$$

Der Wert von Nullfeldparametern und Kopplungskonstanten läßt sich als Energie-, Feld- oder Frequenzgröße ausdrücken, wobei Angaben in Feld- und Frequenzwerten am gebräuchlichsten sind. Mit der entsprechenden Dimension des Bohrschen Magnetons und unter Berücksichtigung der magnetischen Feldkonstante (Induktionskonstante)

$$\mu_o = 4\pi\cdot10^{-7}\ \text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{m}^{-1} = 4\pi\cdot10^{-7}\ \text{J}\cdot\text{A}^{-2}\cdot\text{m}^{-1}$$

erhält man so z.B. aus Gleichung (25) als Dimension von D' die SI-Feldeinheit Tesla und aus Gleichung (26) die cgs-Feldeinheit Gauß. Durch Multiplikation mit $g\cdot\mu_B$ können Feldeinheiten in Energiegrößen umgewandelt werden. Die jeweiligen Dimensionen lauten dann im cgs-System erg und im SI-System Joule. Joule ist auch die Einheit, die sich in den Gleichungen (10) und (15) für die Kopplungskonstanten a ergibt. Zwischen den Energie- bzw. Feldeinheiten des cgs- und SI-Systems bestehen die Beziehungen

$$1\ \text{erg} = 10^{-7}\ \text{J} \qquad \text{und} \qquad 1\ \text{G} = 0.1\ \text{mT} = 10^{-4}\ \text{T}.$$

Dividiert man in Energieeinheiten angegebene Größen durch hc, erhält man Werte in der Dimension cm^{-1}. Wesentlich häufiger wird allerdings die Frequenzeinheit MHz verwendet, zumal sie bei ENDOR-Experimenten unmittelbar als Meßgröße auftritt. Durch Multiplikation mit $g\cdot\mu_B/h$ lassen sich Feldeinheiten in Frequenzwerte überführen. Strenggenommen muß dabei der g-Faktor der jeweils betrachteten Verbindung eingesetzt werden, aber in dieser Arbeit wurde stets mit dem g-Faktor des freien Elektrons (g = 2.0023) gerechnet. Dementsprechend galt die Beziehung

$$1\ \text{G} = 2.8024\ \text{MHz}.$$

6. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zehn neue Bisgalvinole und ein bis dahin ebenfalls noch nicht literaturbekanntes Tetrakisgalvinol synthetisiert. Nachdem in einem allgemeinen Teil auf die für das Verständnis der beabsichtigten EPR- und ENDOR-Untersuchungen notwendigen theoretischen Grundlagen eingegangen worden war, folgte eine Beschreibung und Diskussion der präparativen Bedingungen, unter denen sowohl die Galvinole als auch die zu ihrer Synthese erforderlichen Ausgangsverbindungen dargestellt wurden. Aufgrund von Elementaranalysen sowie Elektronen-, Massen- und NMR-Spektren kann die Konstitution der neuen Galvinole als gesichert gelten.

Es wurden quantitative Visible-Elektronenspektren von 31 Mono- und Oligogalvinolen sowie ihren Anionen aufgenommen. Die Untersuchung von Kationen blieb wegen deren geringer Stabilität auf wenige Ausnahmen beschränkt. Wie sich zeigte, kann man durch Brücken miteinander verknüpfte Galvinolgruppen in ihren neutralen und ionischen Stufen als voneinander unabhängige Chromophore betrachten. Ändert man die Protonenkonzentration in Lösungen von Oligogalvinolen, ist im Elektronenspektrum ein kontinuierlicher Übergang zwischen der jeweiligen Neutralverbindung und ihren höchsten ionischen Spezies zu beobachten. Da individuelle Zwischenstufen nicht auftreten, unterscheiden sich die pH^*-abhängigen Elektronenspektren von Galvinolen, in denen der (die) Chromophor(e) an einen aromatischen Ring gebunden ist (sind), nur wenig. Stellvertretend für diese Gruppe wurde das Prototropiediagramm eines Trisgalvinols aufgenommen.

Die Unabhängigkeit von Chromophoren in Galvinolsystemen konnte durch Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten bestätigt werden. Am Beispiel der neutralen, höchsten anionischen und höchsten kationischen Stufen je eines Mono-, Bis-, Tris- und Tetrakisgalvinols ließ sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Größe der molaren Extinktion und der Anzahl chromophorer Gruppen in einem Galvinol nachweisen.

Massenspektren von Galvinolen zeigen ähnlich wie die vieler Chinone einen überproportionalen $(M^+ +2)$-Peak. Bei den Chinonen war dieser Effekt durch die Anlagerung von Wasserstoff aus im Spektrometer stets vorhandener Restfeuchtigkeit und die damit verbundene Bildung von Hydrochinonen gedeutet worden. Da die Galvinole chinoide Ringsysteme enthalten, wird angenommen, daß für die dort beobachtete Intensitätserhöhung des $(M^+ +2)$-Signals ebenfalls eine Hydrierungsreaktion verantwortlich ist.

Nach einem Überblick über die Verfahren der Defokussiertechnik und der DADI-Methode wurde über Ergebnisse bei der Untersuchung von Metastabilenspektren einiger kleinerer Galvinole und Modellsubstanzen berichtet. Anhand von Ausschnitten aus den DADI-Spektren dreier Modellverbindungen kann man die wesentlichen Merkmale des Fragmentierungsverhaltens der Galvinole erkennen.

Mit Hilfe einer Massenfeinbestimmung wurde für ein bei Galvinolfragmentierungen häufig abgespaltenes Teilchen der Masse 42 die Summenformel C_3H_6 ermittelt. Vergleiche mit Spektren von Modellsubstanzen ergaben, daß dieses Teilchen ausschließlich aus tert-Butylgruppen chinoider Ringe stammt. Für die Fragmentierung $M^+ \longrightarrow (M-42)^+ + 42$ wurde ein Mechanismus vorgeschlagen.

Der Versuch, Biphenylylenbisgalvinole mit je einem Galvinolsubstituenten pro Phenylring aufgrund des Intensitätsverhältnisses $I_{M^{++}}/I_{(M+1)^{++}}$ von solchen zu unterscheiden, die beide Galvinolgruppen an einem Phenylring tragen, gelang nicht, da sich eine Spaltung der zentralen Bindung in der Biphenylbrücke nicht nachweisen ließ. Durch eine derartige Bindungsspaltung wäre in den 2,2'-, 3,3'- und 4,4'-Biphenylylenbisgalvinolen die Intensität des M^{++}-Peaks durch Ionen der Masse $M^+/2$ vergrößert worden. In den Biphenylylenbisgalvinolen ist also die Dissoziationsenergie der zentralen Brückenbindung größer als das Auftrittspotential des doppelt positiv geladenen Molekülions.

Bei Untersuchungen der Signalintensitäten doppelt und einfach positiv geladener Ionen zeigte sich, daß die Quotienten zwi-

schen den Signalintensitäten doppelt und einfach geladener Ionen geradzahliger Masse ausnahmslos höhere Werte annahmen als entsprechende Quotienten bei vergleichbaren Ionen ungeradzahliger Masse. Die Beziehungen zwischen Ladung, Elektronenkonfiguration und Energieinhalt von Ionen wurden diskutiert und die beobachteten Unterschiede bei den Intensitätsverhältnissen durch das Bestreben der Ionen gedeutet, eine gerade Elektronenzahl zu erreichen.

Im Zusammenhang mit den NMR-Untersuchungen wurde der Habitus eines typischen ^{1}H-Galvinolspektrums beschrieben. Die deutlichen Vereinfachungen, die sich in einem solchen Spektrum beim Übergang von der neutralen zur höchsten anionischen Galvinolstufe ergeben, entsprechen der Erwartung, daß in den höchsten ionischen Stufen die phenolischen und chinoiden Ringe einer Galvinolgruppe äquivalent werden und daher eine Verringerung der Signalzahl die Folge sein sollte.

Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren des 4',6'-m-Terphenylylenbisgalvinols (21a) wurden ausführlich diskutiert. Durch Vergleich der unter neutralen und basischen Bedingungen aufgenommenen ^{13}C-NMR-Spektren konnte zweifelsfrei bewiesen werden, daß es sich bei dem fraglichen Galvinol um ein Gemisch zweier tautomerer Verbindungen handelt. Für das Verhältnis dieser beiden Galvinolspezies ließ sich ein Wert von etwa 2:1 bis 3:1 abschätzen. Die wahrscheinlichen Strukturen der Isomere wurden angegeben.

Die zehn im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Bisgalvinole wurden durch stufenweise Oxidation in die entsprechenden Mono- und Bisgalvinoxyle überführt und mit Hilfe der EPR untersucht. Zu diesem Zweck wurden die EPR-Hfs- und Glasspektren der Biradikale sowie die Hfs-Spektren der Monoradikale aufgenommen und ausgewertet. Bei der Untersuchung einiger Monogalvinoxyle erwies es sich als nützlich, auch Mehrfachresonanzverfahren heranzuziehen.

Im ENDOR-Spektrum des vom 4',6'-m-Terphenylylenbisgalvinol

(21a) abgeleiteten Monogalvinoxyls 21d findet man bei 190 K acht Kopplungen für Galvinoxyl-Ringprotonen. Bei diesem Radikal kann es sich daher nicht um ein einheitliches Galvinoxyl handeln. Weitere Untersuchungen mit der ENDOR-induzierten EPR und der TRIPLE-Resonanz bestätigten einerseits die Existenz zweier unterschiedlicher Radikale, zeigten aber auch andererseits eine große Ähnlichkeit zwischen beiden Spezies. Es ist anzunehmen, daß an zwei isomeren Monogalvinoxylen spektroskopiert wurde (Vgl. die NMR-Untersuchungen am Galvinol 21a!).

Die EPR-Hfs-Spektren des p-Terphenylylenbisgalvinoxyls 22e sowie der von 3,3'- bzw. 4,4'-disubstituierten Diphenylalkanen abgeleiteten Bisgalvinoxyle 23e-27e bestehen bei Zimmertemperatur in isotroper Lösung aus neun gut aufgelösten Linien und repräsentieren damit selbst im Fall des Diphenyloctanderivats 27e noch den Zustand starker skalarer Elektronenwechselwirkung ($|J| \gg |a|$). Die Neun-Linien-Struktur bleibt zumindest im zentralen Spektrenteil bis hinunter zu Temperaturen um 220 K erhalten, so daß ein wie bei manchen Bisnitroxiden beobachteter temperaturabhängiger Übergang vom Zustand starken Austauschs in den einer schwachen Wechselwirkung unter den gegebenen Bedingungen nicht stattfand. Lediglich ein bei 190 K aufgenommenes Hfs-Spektrum des Diphenylbutanabkömmlings 26e ließe sich als Quintett deuten und könnte somit einen Fall schwachen Austauschs ($|J| \ll |a|$, $J \approx 0$) widerspiegeln. Allerdings ist die Linienbreite in diesem Spektrum aufgrund der dipolaren Elektronenwechselwirkung so groß, daß es sich möglicherweise auch um eine unaufgelöste Hfs aus neun Komponenten handeln könnte.

In den Glasspektren der vier Bisgalvinoxyle 24e-27e wurde die Wendepunktsbreite (bzw. der maximale Extremwertabstand) der beobachteten Signale als Maß für die Stärke der dipolaren Elektronenwechselwirkung angesehen. Auf diese Weise ließ sich feststellen, daß die dipolare Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit wachsender Länge der Diphenylalkanbrücke zunächst abnimmt, bis sie auf der Stufe des Diphenylbutanderivats 26e ein Minimum erreicht. Im Spektrum des Diphenyloctanderivats 27e

findet man dagegen wieder eine größere Wendepunktsbreite und demzufolge auch eine stärkere dipolare Wechselwirkung. Dieser Befund spricht für eine Faltung der Diphenyloctankette.

Das Tetrakisgalvinol 31a wurde durch Oxidation in das Tetrakisgalvinoxyl 31g überführt. Im Einklang mit dem zu erwartenden Habitus eines Quintettspektrums besteht das EPR-Glasspektrum von 31g aus vier symmetrisch zur Spektrenmitte liegenden Linienpaaren, deren Abstände sich ungefähr wie 1:2:3:6 verhalten. Mit hoher Wahrscheinlichkeit wurde daher erstmals das Quintettspektrum eines chemisch erzeugten, stabilen Tetraradikals vorgestellt.

Experimentell auf der Grundlage des Punkt-Dipol-Modells ermittelte Abstände der Spindichteschwerpunkte in Bisgalvinoxylen wurden aus Molekülmodellen berechneten Werten gegenübergestellt und mit entsprechenden Daten anderer Radikalklassen verglichen. Es konnte gezeigt werden, daß das Punkt-Dipol-Modell mit gewissen Einschränkungen auf Bisgalvinoxyle anwendbar ist und innerhalb dieser Systeme oft zu besseren Ergebnissen führt als in anderen Radikalklassen.

7. Literaturverzeichnis

1. R.BIEHL, M.PLATO, K.MÖBIUS, J. Chem. Phys. 63, 3515 (1975)
2. C.D.COOK, J. Org. Chem. 18, 261 (1953)
3. E.MÜLLER, K.LEY, Z. Naturforsch. 8b, 694 (1953)
4. G.M.COPPINGER, J. Am. Chem. Soc. 79, 501 (1957)
5. P.D.BARTLETT, T.FUNAHASHI, J. Am. Chem. Soc. 84, 2596 (1962)
6. K.LEY, E.MÜLLER, K.SCHEFFLER, Angew. Chem. 70, 74 (1958)
7. E.A.CHANDROSS, J. Am. Chem. Soc. 86, 1263 (1964)
8. N.C.YANG, A.J.CASTRO, J. Am. Chem. Soc. 82, 6208 (1960)
9. W.GIERKE, W.HARRER, H.KURRECK, J.REUSCH, Tetrahedron Letters 1973, 3681
10. W.HARRER, H.KURRECK, J.REUSCH, W.GIERKE, Tetrahedron 31, 625 (1975)
11. W.GIERKE, W.HARRER, B.KIRSTE, H.KURRECK, J.REUSCH, Z. Naturforsch. 31b, 965 (1976)
12. K.HINRICHS, B.KIRSTE, H.KURRECK, J.REUSCH, Tetrahedron 33, 151 (1976)
13. W.GIERKE, Diplomarbeit, FU Berlin 1973
14. B.KIRSTE, Diplomarbeit, FU Berlin 1974
15. B.KIRSTE, H.KURRECK, W.LUBITZ, K.SCHUBERT, J. Am. Chem. Soc. 100, 2292 (1978)
16. B.KIRSTE, H.KURRECK, K.SCHUBERT, Tetrahedron Letters 1978, 777
17. K.MUKAI, Bull. Chem. Soc. Jap. 48, 2405 (1975)
18. W.BROSER, B.KIRSTE, H.KURRECK, J.REUSCH, M.PLATO, Z. Naturforsch. 31b, 974 (1976)
19. K.MUKAI, T.KAMATA, T.TAMAKI, K.ISHIZU, Bull. Chem. Soc. Jap. 49, 3376 (1976)
20. K.MUKAI, T.MISHINA, K.ISHIZU, Y.DEGUCHI, Bull. Chem. Soc. Jap. 50, 641 (1977)
21. K.MUKAI, T.TAMAKI, Bull. Chem. Soc. Jap. 50, 1239 (1977)
22. F.SCHNEIDER, M.PLATO, Elektronenspinresonanz, Verlag Karl Thiemig KG, München 1971
23. K.SCHEFFLER, H.B.STEGMANN, Elektronenspinresonanz, Springer Verlag, Berlin 1970

24. A.CARRINGTON, A.D.McLACHLAN, Introduction to Magnetic Resonance, Harper & Row, New York 1967
25. F.GERSON, Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1967
26. E.G.ROZANTSEV, Free Nitroxyl Radicals, Plenum Press, New York 1970
27. E.MÜLLER, A.RIEKER, K.SCHEFFLER, A.MOOSMAYER, Angew. Chem. 78, 98 (1966)
28. R.BRIERE, R.M.DUPEYRE, H.LEMAIRE, C.MORAT, A.RASSAT, P.REY, Bull. Soc. Chim. France 1965, 3290
29. H.LEMAIRE, A.RASSAT, P.REY, Bull. Soc. Chim. France 1968, 886
30. H.LEMAIRE, A.RASSAT, P.REY, G.R.LUCKHURST, Mol. Phys. 14, 441 (1968)
31. N.M.ATHERTON, Electron Spin Resonance, Ellis Horwood Ltd., Chichester 1973
32. B.KIRSTE, Dissertation, FU Berlin 1977
33. R.M.DUPEYRE, H.LEMAIRE, A.RASSAT, J. Am. Chem. Soc. 87, 3771 (1965)
34. S.H.GLARUM, J.H.MARSHALL, J. Chem. Phys. 47, 1374 (1967)
35. G.R.LUCKHURST, Mol. Phys. 10, 543 (1966)
36. J.H.v.d.WAALS, M.S.deGROOT, Mol. Phys. 2, 333 (1959)
37. E.WASSERMAN, L.C.SNYDER, W.A.YAGER, J. Chem. Phys. 41, 1763 (1964)
38. J.BRICKMANN, G.KOTHE, J. Chem. Phys. 59, 2807 (1973)
39. K.ITOH, Chem. Phys. Lett. 1, 235 (1967)
40. E.WASSERMAN, R.W.MURRAY, W.A.YAGER, A.M.TROZZOLO, G.SMOLINSKY, J. Am. Chem. Soc. 89, 5074 (1967)
41. J.HIGUCHI, J. Chem. Phys. 39, 1847 (1963)
42. A.W.HORNIG, J.S.HYDE, Mol. Phys. 6, 33 (1963)
43. N.HIROTA, S.I.WEISSMAN, J. Am. Chem. Soc. 86, 2538 (1964)
44. G.E.PAKE, J. Chem. Phys. 16, 327 (1948)
45. K.HINRICHS, H.KURRECK, W.NIEMEIER, Tetrahedron 30, 315 (1974)
46. H.KURRECK, S.OESTREICH, Tetrahedron 30, 3199 (1974)
47. W.BROSER, H.KURRECK, W.NIEMEIER, M.PLATO, Tetrahedron 31, 1769 (1975)

48. W.BROSER, D.JANZEN, H.KURRECK, D.BRAASCH, S.OESTREICH, M.PLATO, Tetrahedron 32, 1819 (1976)
49. R.BRESLOW, H.W.CHANG, R.HILL, E.WASSERMAN, J. Am. Chem. Soc. 89, 1112 (1967)
50. G.R.LUCKHURST, G.F.PEDULLI, M.TIECCO, J. Chem. Soc. (B) 1971, 329
51. K.MÖBIUS, K.-P.DINSE, Chimia 26, 461 (1972)
52. J.S.HYDE, A.H.MAKI, J. Chem. Phys. 40, 3117 (1964)
53. J.S.HYDE, J. Chem. Phys. 43, 1806 (1965)
54. K.-P.DINSE, R.BIEHL, K.MÖBIUS, J. Chem. Phys. 61, 4335 (1974)
55. J.R.LE BLANC, D.B.SHARP, J.G.MURRAY, J. Org. Chem. 26, 4731 (1961)
56. G.J.SLOAN, W.R.VAUGHAN, J. Org. Chem. 22, 750 (1957)
57. J.v.BRAUN, H.DEUTSCH, Chem. Ber. 45, 2171 (1912)
58. T.W.CAMPBELL, J. Am. Chem. Soc. 82, 3126 (1960)
59. J.N.ASHLEY, H.J.BARBER, A.J.EWINS, G.NEWBERY, A.D.H.SELF, J. Chem. Soc. (London) 1942, 112
60. S.OESTREICH, Dissertation, FU Berlin 1975
61. H.MEYER, K.BERNHAUER, Monatsh. 53, 745 (1929)
62. R.WEISSGERBER, O.KRUBER, Chem. Ber. 52, 346 (1919)
63. B.KIRSTE, H.KURRECK, W.HARRER, J.REUSCH, Manuskript eingesandt
64. A.A.VOLODKIN, V.V.ERSHOV, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1962, 1931
65. G.A.RAZUVAEV, N.S.VASILEISKAYA, D.V.MUSLIN, N.N.VAVILINA, S.N.USPENSKAYA, J. Org. Chem. USSR 1970, 984
66. J.F.KLEBE, H.FINKBEINER, D.M.WHITE, J. Am. Chem. Soc. 88, 3390 (1966)
67. W.NIEMEIER, Dissertation, FU Berlin 1975
68. E.MÜLLER, K.LEY, Chem. Ber. 87, 922 (1954)
69. J.SEIBL, Massenspektrometrie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1970
70. G.FENNER, Die Naturwissensch. 19, 310 (1931)
71. J.HEISS, K.-P.ZELLER, A.RIEKER, Organic Mass Spectrometry 1969, 1325
72. J.H.BEYNON, Anal. Chem. 42, 97A (1970)

73. R.G.COOKS, J.H.BEYNON, R.M.CAPRIOLI, G.R.LESTER, Metastable Ions, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1973
74. U.P.SCHLUNEGGER, Angew. Chem. 87, 731 (1975)
75. M.BARBER, R.M.ELLIOTT, 12th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Montreal 1964
76. K.H.MAURER, C.BRUNNEE, G.KAPPUS, K.HABFAST, U.SCHRÖDER, P.SCHULZE, 19th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Atlanta 1971
77. U.P.SCHLUNEGGER, S.LEUTWYLER, F.FRIEDLI, R.SCHEFFOLD, Helv. Chim. Acta 58, 65 (1975)
78. D.P.STEVENSON, Discuss. Faraday Soc. 10, 35 (1951)
79. A.G.HARRISON, C.D.FINNEY, J.A.SHERK, Org. Mass Spectrom. 5, 1313 (1971)
80. K.HINRICHS, Dissertation, FU Berlin 1977
81. R.W.KREILICK, Mol. Phys. 14, 495 (1968)
82. G.R.LUCKHURST, Mol. Phys. 11, 205 (1966)
83. H.S.JARRETT, G.J.SLOAN, W.R.VAUGHAN, J. Chem. Phys. 25, 697 (1956)
84. D.C.REITZ, S.I.WEISSMAN, J. Chem. Phys. 33, 700 (1960)
85. H.-D.BRAUER, H.STIEGER, J.S.HYDE, L.D.KISPERT, G.R.LUCKHURST, Mol. Phys. 17, 457 (1969)
86. R.KUHN, F.A.NEUGEBAUER, H.TRISCHMANN, Monatsh. Chem. 97, 525 (1966)
87. P.KOPF, K.MOROKUMA, R.KREILICK, J. Chem. Phys. 54, 105 (1971)
88. E.M.KOSOWER, Y.IKEGAMA, J. Am. Chem. Soc. 89, 461 (1967)
89. M.ITOH, E.M.KOSOWER, J. Am. Chem. Soc. 89, 3655 (1967)
90. A.B.SHAPIRO, K.BAIMAGAMBETOV, M.G.GOLDFELD, E.G.ROZANTSEV, J. Org. Chem. USSR 8, 2310 (1972)
91. E.MÜLLER, R.MAYER, K.SCHEFFLER, Z. Naturforsch. 13b, 825 (1958)
92. H.WITEK, Diplomarbeit, FU Berlin 1973
93. B.KIRSTE, H.van WILLIGEN, H.KURRECK, K.MÖBIUS, M.PLATO, R.BIEHL, J. Am. Chem. Soc. 1978, im Druck
94. A.L.BUCHACHENKO, V.A.GOLUBEV, M.B.NEIMAN, E.G.ROZANTSEV, Dokl. Akad. Nauk SSSR 163, 1416 (1965)

95. K.MUKAI, N.AZUMA, H.SHIKATA, K.ISHIZU,
Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 3958 (1970)
96. E.HEILBRONNER, H.BOCK, Das HMO-Modell und seine
Anwendung (3), Verlag Chemie, Weinheim 1970
97. R.R.READ, J.WOOD,JR., Org. Synth., Coll. Vol. III, 444
98. H.GILMAN, J.W.MORTON, Org. Reactions 8, 286 (1954)
99. F.FICHTER, H.STENZL, Helv. Chim. Acta 22, 975 (1939)
100. E.A.EVANS, M.WHALLEY, J. Chem. Soc. (London) 1954, 3642

Lebenslauf

27.12.1948	Geburt als Sohn des Handlungsbevollmächtigten Otto Gierke und seiner Ehefrau Ingeborg, geb. Krelle, in Duisburg
1955-59	Volksschule in Duisburg
1959-67	Staatliches Altsprachliches Landfermann-Gymnasium in Duisburg
1967	Abitur Immatrikulation an der Freien Universität Berlin mit Hauptfach Chemie
1970	Diplomvorprüfung
1972	Diplomhauptprüfung
1973	Diplomarbeit über die "Metallorganische Synthese und Spektroskopie von 2,6-Di-tert-butylphenol-Systemen und den korrespondierenden Galvinoxyl-Verbindungen" unter der Anleitung von Herrn Prof.Dr.H.Kurreck
1973	Beginn der Arbeit an der vorliegenden Dissertation in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr.H.Kurreck

Bisherige Tätigkeiten

1974-76	Teilzeitassistent im Chemiepraktikum für Mediziner
seit 1976	Wissenschaftlicher Assistent im organisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikum für Chemiker

Meine akademischen Lehrer waren:
K.Ueberreiter, S.Wilking; U.Engelhard, R.Frycrich, J.Fuchs, H.Funk, H.Hartl, G.Heller, K.-F.Jahr, J.Jander, F.Kroll, G.Marx, W.Schulze, H.-P.Stock; W.Broser, H.Gnichtel, T.Grunder, W.Harrer, G.Koßmehl, H.Kurreck, G.Manecke, D.Rewicki, D.Wöhrle; J.Dohrmann, W.Hirschwald, K.Vetter; W.Franke, K.-R.Mehnert, A.Willgallis.

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.H.Kurreck im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Herrn Prof.Dr.H.Kurreck danke ich für die Überlassung des Themas, sein ständiges Interesse am Fortgang der Arbeit, die mir großzügig zur Verfügung gestellten Mittel sowie für viele anregende Diskussionen und wertvolle Ratschläge.

Durch die Aufnahme von Spektren trugen zum Gelingen der vorliegenden Arbeit bei:

B.Merten, Dr.G.Holzmann	(MS)
M.Brauer, G.Dreke, Dr.K.Roth	(NMR)
E.Brinkhaus, H.Kowolik	(EPR)
Dr.B.Kirste	(EPR und ENDOR)

Ihnen möchte ich an dieser Stelle herzlich danken, darunter insbesondere den Herren Dr.G.Holzmann, Dr.B.Kirste und Dr.K.Roth, deren stete Bereitschaft zur Diskussion anstehender Probleme mir eine große Hilfe war. Sehr dankbar bin ich auch den Herren Prof.Dr.W.Harrer, Dr.B.Kirste und Dr.J.Reusch, die mir für vergleichende spektroskopische Untersuchungen zahlreiche Substanzen überließen.

Abschließend gilt mein Dank allen nicht namentlich genannten Kolleginnen und Kollegen, die durch Anregungen, Hinweise oder auf anderem Wege zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.